
Digitized by Google



15. 3. 556

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

COURS

DE

CHIMIE INORGANIQUE

d'après la théorie typique de M. GERHARDT,

PAR

A. DAXHELET,

INGÉNIEUR HONORAIRE DES MINES,

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE DES MINES DE LIÉGE,

ATTACHÉ AUX CHARBONNAGES DE LA SOCIÉTÉ JOHN COCKERILL,

PROFESSEUR DE CHIMIE ET DE MÉTALLURGIE A L'ÉCOLE INDUSTRIELLE DE SERAING,

---

TOME SECOND.

PARIS

LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE DE J. BAUDRY, ÉDITEUR,

15, rue des Saints-Pères,

BRUXELLES — A. DECQ, LIBRAIRE.

LIÉGE — MÊMES MAISONS.

1869

DÉPOSÉ

Digitized by Google



Digitized by Google

Liége, Impr. et lith. de J. Daxhelet

Digitized by Google

COURS

DE

CHIMIE INORGANIQUE

d'après la théorie typique de M. GERHARDT,

PAR

A. DAXHELET,

INGÉNIEUR HONORAIRE DES MINES,

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE DES MINES DE LIÉGE,
ATTACHÉ AUX CHARBONNAGES DE LA SOCIÉTÉ JOHN COCKERILL,
PROFESSEUR DE CHIMIE ET DE MÉTALLURGIE A L'ÉCOLE INDUSTRIELLE DE SERAING.

TOME SECOND.

PARIS
LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE DE J. BAUDRY, ÉDITEUR,
15, rue des Saints-Pères,

BRUXELLES — A. DECQ, LIBRAIRE.

LIÉGE — MÊMES MAISONS.

1869

DÉPOSÉ

Digitized by Google

COURS DE CHIMIE INORGANIQUE.

B. — DÉRIVÉS DU TYPE EAU (*Suite*).

IV. — OXYDES INTERMÉDIAIRES OU SELS OXYGÉNÉS.

§ 718. Nous donnons le nom d'*oxydes intermédiaires* à tous les composés qui dérivent du type eau, en substituant à l'hydrogène à la fois un radical d'oxyde négatif et un radical d'oxyde positif.

Ainsi l'oxyde de sulfuryle et de potassium $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right.$ est un oxyde intermédiaire qui dérive du type eau en remplaçant l'hydrogène à la fois par le radical sulfuryle et le radical potassium. On donne aussi à ces composés le nom de *sels oxygénés*.

Les oxydes intermédiaires sont produits par la double décomposition, soit d'un oxyde positif avec un oxyde négatif, soit d'un oxyde positif avec un oxyde intermédiaire, soit d'un oxyde négatif avec un oxyde intermédiaire, soit d'un oxyde intermédiaire avec un oxyde intermédiaire.

Exemples :

1°. Action d'un oxyde positif sur un oxyde négatif :

$$O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right.$$

Oxyde de potassium.	Oxyde de nitryle.	Eau.	Oxyde de nitryle et de potassium.

2° Action d'un oxyde positif sur un oxyde intermédiaire :

$$O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Cu\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}Cu\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right.$$

	Oxyde de nitryle et de cuivre.	Oxyde de cuivre.	Oxyde de nitryle et de potassium.

3° Action d'un oxyde négatif sur un oxyde intermédiaire :

$$O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. + 2O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Ba\end{matrix}\right. = 2O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ba^2\end{matrix}\right.$$

Oxyde de sulfuryle.	Oxyde de nitryle et de baryum.	Oxyde de nitryle.	Oxyde de sulfuryle et de baryum.

4° Action d'un oxyde intermédiaire sur un oxyde intermédiaire :

$$2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Ba\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right. = 2O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ba^2\end{matrix}\right.$$

Oxyde de nitryle et de baryum.	Oxyde de sulfuryle et de potassium.	Oxyde de nitryle et de potassium.	Oxyde de sulfuryle et de baryum.

CLASSIFICATION DES SELS OXYGÉNÉS.

§ 719. Lorsqu'on plonge des bandes de papier dans la teinture bleue de tournesol, ce papier acquiert la propriété de rougir en présence des oxydes négatifs ; tandis que les oxydes positifs ramènent au bleu la teinture rougie par les oxydes négatifs. C'est en se basant sur cette propriété que les anciens chimistes avaient divisé les sels oxygénés en trois classes : les *sels neutres*, les *sels acides* et les *sels basiques*.

Si l'on verse goutte à goutte un oxyde négatif dans une solution d'un oxyde positif, il arrivera un instant où la dissolution n'aura plus aucune action sur le papier de tournesol ; en évaporant la liqueur on obtient un sel qu'ils appelaient *sel neutre*, parce que, disaient-ils, les propriétés de l'oxyde négatif et de l'oxyde positif s'étaient neutralisées. Si l'on ajoute un excès d'oxyde négatif, on obtient par l'évaporation un sel qui rougit la teinture de tournesol et qu'ils nommaient *sel acide*. Enfin, si l'oxyde positif domine, le sel obtenu ramène au bleu la teinture rougie par les oxydes positifs.

Cette propriété provient de ce que le tournesol est un sel organique formé par un oxyde positif et un oxyde négatif organique rouge. Or, les oxydes négatifs font la double composition avec ce sel, s'emparent de

l'oxyde positif, et c'est l'oxyde négatif mis en liberté qui produit cette couleur rouge. Maintenant, si l'on fait agir un oxyde positif, il chasse l'oxyde positif dont s'est emparé l'oxyde négatif et il se recombine à l'oxyde négatif rouge pour reformer le tournesol bleu.

On conçoit combien une telle classification est irrationnelle, peu fondée, car elle n'est basée sur aucun fait scientifique; aussi a-t-elle été abandonnée par tous les chimistes.

Les dualistes ont aussi conservé la dénomination de *sel neutre*, *sel acide* et *sel basique*; mais ils ont donné au mot neutre une autre signification. Ils appellent *sels neutres*, les sels dans lesquels l'oxygène de l'acide est à celui de l'oxyde positif dans un rapport constant que l'on a admis comme terme de comparaison. Suivant que la quantité d'acide ou de base est plus forte que dans le sel neutre, le sel est dit *acide* ou *basique*.

M. Gerhardt a aussi conservé cette classification pour les oxydes intermédiaires, mais elle est basée sur d'autres principes. Nous avons dit que les oxydes intermédiaires ou sels dérivent du type *eau*, en substituant à l'hydrogène à la fois un radical d'oxyde négatif et un radical d'oxyde positif. On peut aussi les faire dériver de l'oxyde négatif hydraté (dérivé primaire) en remplaçant l'hydrogène basique par son équivalent de radical positif. Ainsi, l'oxyde de nitryle et de potassium $O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right.$ dérive du type eau $O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$ en substituant à l'hydrogène à la fois le radical négatif nitryle (AzO^2) et le radical positif potassium (K). On peut aussi l'obtenir en remplaçant, dans l'oxyde nitryle hydraté $O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right.$, l'hydrogène basique par le radical potassium.

Un sel est *neutre*, lorsque tout l'hydrogène basique est remplacé par son équivalent de radical positif. Exemples :

L'oxyde de sulfuryle et de sodium $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Na^2\end{matrix}\right.$, dérivant de l'oxyde de sulfuryle $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right.$.

L'oxyde de phosphoryle et de potassium $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\K^3\end{matrix}\right.$, dérivant de l'oxyde de phosphoryle $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\H^3\end{matrix}\right.$.

Un sel est *acide*, si l'hydrogène basique n'est remplacé que partiellement dans l'oxyde négatif. Exemples :

L'oxyde de sulfuryle et de sodium acide $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Na\\H\end{matrix}\right.$

L'oxyde de phosphoryle et de potassium acide $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\K^2\\H\end{matrix}\right.$

On pourrait aussi appeler ces composés : Oxyde de sulfuryle, de sodium et d'hydrogène ; oxyde de phosphoryle, de potassium et d'hydrogène.

Or, on a :

$$2O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Na\\H\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Na^2\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right.$$

$$3O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\K^2\\H\end{matrix}\right. = 2O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\K^3\end{matrix}\right. + O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\H^3\end{matrix}\right.$$

Donc le sel acide est égal au sel neutre plus l'oxyde négatif.

Le sel est *basique*, lorsqu'il renferme plus d'oxyde positif que le sel neutre. Exemple :

Oxyde de sulfuryle et de cupricum basique $= O^3\left\{\begin{matrix}SO^2\\Cu^4\end{matrix}\right.$

Or :

$$O^3\left\{\begin{matrix}SO^2\\Cu^4\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Cu^2\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix}\right.$$

Donc le sel basique, c'est le sel neutre plus l'oxyde positif.

Nous voyons de ce fait encore une preuve de l'existence des oxydes négatifs polybasiques à ajouter à celles que nous avons énoncées aux § 33 et 320. Car les oxydes monobasiques ne donnent pas de sels acides, c'est-à-dire ne peuvent saturer qu'une même quantité de base. Il n'en est pas de même des oxydes bibasiques et tribasiques qui peuvent saturer deux ou trois quantités différentes de bases pour donner lieu à des sels acides et à des sels neutres. Il existe cependant quelques oxydes monobasiques capables de donner des sels acides lorsqu'on traite le sel neutre par l'oxyde monobasique, mais ces sels acides se décomposent par l'eau.

Nous citerons notamment le sel appelé par les chimistes biacétate de potasse qui a pour formule $O^2\left\{\begin{matrix}(C^2H^3O)^2\\H\\K\end{matrix}\right.$, dont le sel neutre est $O\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right.$

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES OXYDES INTERMÉDIAIRES.

§ 720. Presque tous les oxydes intermédiaires sont solides à la température ordinaire, et tous peuvent cristalliser.

Les sels formés par un oxyde négatif coloré sont tous colorés, que l'oxyde positif le soit ou ne le soit pas. Ils ne sont pas nombreux, ce sont les sels dont le radical négatif sont les radicaux chrômyle, manganyle et permanganyle.

Digitized by Google

Si l'oxyde positif et l'oxyde négatif ne sont pas colorés, le sel formé par leur double décomposition sera incolore ; cependant si le sel est basique il pourra être coloré.

Enfin si l'oxyde négatif est incolore et si l'oxyde positif est coloré, le sel sera coloré, et alors les sels présentent, pour le même radical positif, à peu près la même couleur.

La densité des sels est supérieure à celle de l'eau distillée, et elle sera d'autant plus grande que le sel contient plus d'oxyde positif et que le radical positif appartient à un métal plus dense.

§ 721. *Action de la chaleur.* — Cette action est trop variée pour pouvoir être généralisée. Les sels, qui ne contiennent pas d'eau et qui ne sont pas décomposés par le feu, se fondent par l'action de la chaleur en un liquide transparent qui devient opaque par le refroidissement, on dit alors que le sel éprouve la *fusion ignée*. Les sels, qui contiennent de l'eau, se fondent dans l'eau qu'ils renferment, et on dit alors qu'ils éprouvent la *fusion aqueuse ;* ils se solidifient par le refroidissement. Si l'on continue à faire agir l'action de la chaleur, l'eau est éliminée et le sel éprouve la fusion ignée.

Lorsque le sel est formé par un oxyde négatif qui est decomposé par la chaleur, le sel pourra résister au feu si son radical positif appartient à une base puissante. Mais si l'oxyde positif est altérable, le sel résistera difficilement.

Quelques sels dont le radical positif est un métal positif de la sixième et de la septième série, sont altérés par la lumière.

L'oxyde de silicium et de ferrosum est seul attiré par l'aimant, les autres sels ne sont pas magnétiques.

Tous les sels sont inodores. Les sels qui sont solubles ont seuls une saveur, et cette saveur est généralement la même pour les sels qui ont le même radical de base, quelque soit le radical négatif.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES SELS OXYGÉNÉS.

§722. *Action de l'eau.* — Nous avons déjà parlé de cette action dans le chapitre qui traite de la dissolution § 306, nous ajouterons quelques mots sur la solubilité des sels.

Un petit nombre de sels sont complètement insolubles dans l'eau, nous citerons notamment : les oxydes doubles ayant pour radical négatif le radical sulfuryle et pour radical positif les radicaux baryum, plomb, mercurosum, calcium et argent.

Tous les sels acides sont solubles, tandis que les sels basiques sont insolubles ou très-peu solubles.

L'eau peut aussi agir chimiquement sur les sels, c'est-à-dire que le sel peut se combiner à une certaine quantité d'eau ; si l'on fait cristalliser une dissolution d'un tel sel, on obtient des cristaux du sel hydraté. Cette eau, qui se combine ainsi aux sels, est appelée *eau de combinaison*. La quantité d'eau de cristallisation que retient un sel est d'autant plus grande que le sel a cristallisé à une basse température, mais elle est constante pour le même sel et le même degré de chaleur. Les sels hydratés pourront donc abandonner successivement leur eau de cristallisation lorsqu'on les soumettra à une chaleur graduée. Certains sels pourront ainsi perdre toute leur eau sans se modifier dans leur constitution et leurs propriétés. D'autres sels, au contraire, ne peuvent perdre toute leur eau de cristallisation sans se modifier d'une manière complète dans leur constitution. Cette eau, dont l'expulsion par la chaleur entraîne l'altération du sel, a été nommée *eau de constitution*. Nous en verrons un exemple lorsque nous parlerons des sels qui ont pour radical négatif le radical phosphoryle.

Certains sels perdent leur eau de cristallisation lorsqu'on les expose à l'air sec à la température ordinaire, on les nomme *sels efflorescents*; d'autres, au contraire, absorbent l'humidité de l'air et sont appelés *sels déflorescents*.

L'eau fait la double décomposition avec quelques sels neutres, ils se dédoublent alors en sels acides qui se dissolvent et en sels basiques qui se précipitent ; nous en verrons un exemple dans les sels qui ont pour radical de base le radical antimonicum.

§ 723. *Action de l'oxygène sur les sels.* — L'oxygène sec n'agit que sur les sels dont le radical négatif peut passer à un degré supérieur d'oxydation et sur les sels dont le radical positif peut prendre un équivalent plus fort en hydrogène ; cette action exige l'aide de la chaleur.

1°. L'oxygène sec peut agir sur le radical négatif du sel et le faire passer à un degré supérieur d'oxydation. Ainsi :

Les oxydes intermédiaires, qui ont pour radical négatif le radical bisulfuryle (SO) et pour radical positif un métal positif des deux premières séries, absorbent de l'oxygène et le radical bisulfuryle est transformé en radical sulfuryle:

$$2O^2\begin{cases}SO\\M^2\end{cases} + 0,0 = 2O^2\begin{cases}SO^2\\M^2\end{cases}$$

De même le radical phosphoricum est transformé en radical phosphoryle à moins toutefois que le métal positif n'appartienne à la septième série dont les oxydes sont décomposés par la chaleur :

$$2O^3\begin{cases}Ph\\M^3\end{cases} + 0,0 = 2O^3\begin{cases}PhO\\M^3\end{cases}$$

Digitized by Google

Le radical arsénicum est aussi transformé en radical arsényle, lorsque le radical positif du sel est un métal positif des deux premières séries, ou bien les radicaux zinc, nickel, cuivre, cadmium ou plomb.

Lorsque l'oxygène agit sur le radical négatif du sel, le nouveau sel obtenu reste toujours neutre :

$$2O^2\begin{cases}SO\\K^2\end{cases} + 0,0 = 2O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases}.$$

2°. Lorsque l'oxygène agit sur le radical positif du sel, il lui fait prendre un équivalent plus fort en hydrogène. Ainsi, les sels à radical positif ferrosum, cuprosum, manganosum, mercurosum, deviennent sels à radical ferricum, cupricum, manganicum et mercuricum. Dans ce cas, on n'obtient plus un sel neutre comme dans le premier cas, mais un sel basique. Exemple :

$$4O^2\begin{cases}SO^2\\Fe^2\end{cases} + 0,0 = 2O^5\begin{cases}(SO^2)^2\\Fe^4\end{cases}$$

Oxyde de sulfuryle et de ferrosum. — Oxyde de sulfuryle et de ferricum basique.

Dans le premier le radical Fe est l'équivalent de H, et dans le second le radical Fe est l'équivalent de 3/2 H.

3°. L'oxygène peut agir à la fois sur le radical négatif et sur le radical positif. Exemple :

$$4O^2\begin{cases}SO\\Fe^2\end{cases} + 30,0 = 2O^5\begin{cases}(SO^2)^2\\Fe^4\end{cases}$$

A la température ordinaire, l'oxygène n'agit que si le sel est en dissolution; ainsi, les sels à radical ferrosum se transforment en sels à radical ferricum. Dans ce cas, la quantité de radical négatif devenant insuffisante pour saturer le nouveau radical positif, il se précipite un sel basique. Exemple :

$$4O^2\begin{cases}SO^2\\Fe^2\end{cases} + 0,0 = 3O^2\begin{cases}SO^2\\4/3\,Fe\end{cases} + O^4\begin{cases}SO^2\\Fe^4\end{cases}$$

Oxyde de sulfuryle et de ferrosum. — Oxyde de sulfuryle et de ferricum neutre. — Oxyde de sulfuryle et de ferricum basique.

L'air agit comme l'oxygène.

§ 724. *Action du soufre sur les sels.* — Le soufre ne décompose que les sels formés par la double décomposition d'un oxyde négatif ou d'un oxyde positif altéré par lui ; c'est ainsi qu'il décompose les sels ayant

pour radical négatif l'un des radicaux nitryle et chloryle, àl'aide de la chaleur. Dans cette décomposition le soufre se combine à l'oxygène ou au radical positif du sel, de sorte qu'on obtiendra : de l'anhydride de bisulfuryle et un oxyde positif, ou bien un sulfure du radical positif du sel; si le sel a pour radical positif un radical de base puissante on obtient un sel ayant le radical sulfuryle pour radical négatif.

§ 725. *Action du chlore sur le sel.* — Le chlore peut agir sur les oxydes intermédiaires de deux manières différentes :

1°. Il peut s'emparer d'une partie du radical positif du sel et lui faire prendre ainsi un équivalent plus fort en hydrogène :

$$6\,O^2\begin{cases}SO^2\\Fe^2\end{cases} + 3\,Cl,Cl = 6\,O^2\begin{cases}SO^2\\{}_{4/3}Fe\end{cases} + 2\,Cl^3,Fe^2$$

Oxyde de sulfuryle et de ferrosum.	Oxyde de sulfuryle et de ferricum.	Chlorure de ferricum.

2°. Si le radical négatif du sel est au minimum d'oxydation, le chlore pourra le faire passer à un degré supérieur d'oxydation, en s'emparant d'une partie de l'élément combiné à l'oxygène dans ce radical, ou bien en décomposant l'eau dont l'oxygène se porte sur le radical négatif du sel, ou enfin en s'emparant d'une partie du radical positif.

En résumé, on voit que le chlore produit les mêmes résultats que l'oxygène.

Enfin, lorsque le chlore peut former avec le radical positif du sel un chlorure insoluble, il s'empare de ce radical; c'est ce qui arrive avec les sels qui ont le radical argent pour radical positif.

§ 726. *Action du phosphore et de l'arsenic sur les sels.* — Le phosphore et l'arsenic pourront décomposer les sels formés par la double décomposition d'un oxyde négatif ou d'un oxyde positif altéré par ces corps.

L'azote n'exerce aucune action sur les sels.

§ 727. *Action du carbone et de l'hydrogène sur les sels.* — Le carbone et l'hydrogène pourront décomposer les sels à l'aide de la chaleur, ils s'emparent de l'oxygène pour former de l'oxyde de carbonyle ou du carbonyle, ou bien de l'eau, et il restera le métal positif du sel, ou bien un composé formé par le radical positif du sel et l'élément combiné à l'oxygène dans le radical négatif.

728. *Action des métaux positifs sur les sels oxygénés.* — On n'a guère examiné que l'action des métaux positifs sur les sels en dissolution dans l'eau, et alors on obtient des réactions diverses suivant la nature du métal réagissant et celui du sel.

Digitized by Google

Si le métal réagissant appartient aux deux premières séries, il fait la double décomposition avec l'eau, il se dégage de l'hydrogène et il se forme un oxyde qui réagit sur le sel.

L'action des métaux positifs de la troisième série n'est pas connue.

Les métaux positifs des quatre dernières séries n'ont pas d'action sur les dissolutions salines dont le radical de base est un métal des trois premières, à moins que le sel ne soit acide, alors l'excès d'oxyde négatif du sel attaque le métal. Mais si le radical de base du sel appartient aux autres séries, il pourra y avoir double décomposition et on obtiendra les réactions suivantes :

Si le métal réagissant est le même que celui du sel, il se formera un sel dont le radical de base possède un équivalent moindre en hydrogène que celui du premier.

Si le métal est différent de celui du sel, il pourra éliminer celui du sel et s'y substituer. Pour que cette substitution ait lieu, il faut trois conditions :

1°. Il faut que le métal réagissant ait plus d'affinité pour l'oxygène que n'en possède celui du sel.

2°. Il faut que le métal réagissant soit plus électro-positif que celui du sel.

3°. Enfin, il faut que l'oxyde positif formé par le nouveau métal soit plus puissant que l'oxyde positif du sel. Ces trois conditions sont indispensables ; c'est ainsi que le fer précipite le cuivre de ses dissolutions salines ; mais l'étain ne précipite pas le cuivre quoiqu'étant plus électro-positif que lui, parce que l'oxyde de cuivre est plus puissant que l'oxyde d'étain. L'étain ne précipite pas non plus le plomb.

Le métal ainsi réduit se précipite soit à l'état cristallin, soit en poudre, ou bien il forme une couche adhérente au métal précipitant. Dans ce dernier cas, on ne s'explique pas comment l'action puisse continuer malgré cette couche adhérente qui vient, pour ainsi dire, cuirasser le métal réducteur. Pour expliquer ce phénomène, les chimistes admettent qu'il s'établit une pile entre les deux métaux, laquelle décompose le sel.

On a remarqué que lorsqu'un métal en précipite un autre de ses dissolutions salines, la neutralité du sel n'a pas changé, le métal réducteur ne faisant que se substituer au radical positif du sel.

Les sels qui sont irréductibles par les métaux positifs, sont ceux qui ont pour radical positif un métal des trois premières séries, le manganèse, le fer, le nickel, le cobalt, le chrôme, l'uranium, le zinc, le ruthénium et le cérium.

Les sels dont les solutions sont réductibles, sont les suivants :

1°. Les sels qui ont pour radical de base l'étain, l'antimoine, le plomb, le bismuth et le cuivre, sont réduits par le fer et le zinc.

Digitized by Google

2°. L'oxyde de nitryle et de mercure est réduit par les métaux positifs des séries qui précèdent.

3°. Les sels à radical basique d'argent, de palladium, d'or, de platine, de ruthénium, d'osmium et d'iridium sont réduits par le fer, le zinc et le cuivre.

Cette précipitation d'un métal par un autre métal paraît être le résultat d'une substitution, d'un déplacement ; cependant elle peut, comme tous les cas que nous avons examinés jusqu'à présent, être expliquée par la double décomposition, sans pour cela tomber dans l'exagération. Il est bien constaté aujourd'hui que les métaux positifs ne s'allient pas en toutes proportions comme on était porté à le croire, qu'ils peuvent former entr'eux des combinaisons à proportions définies (§ 171), et cela avec la plus grande facilité, car il suffit de les fondre ensemble et de séparer l'excédant de l'un des métaux. Si la combinaison peut se faire à l'aide de chaleur, elle se produit, à plus forte raison, lorsque les atomes de ces métaux se rencontrent à l'état naissant ; et c'est ce qui se passe dans le cas qui nous occupe.

Nous choisirons comme exemple la précipitation de l'argent par le cuivre. Lorsqu'on plonge une lame de cuivre dans une dissolution d'un sel d'argent soluble, tel que l'oxyde de nitryle et d'argent, il se produit de l'oxyde de nitryle et de cupricum et l'argent se précipite. On explique ce phénomène en disant que le cuivre a déplacé l'argent, et on écrit la réaction :

$$O\left\{\begin{matrix} AzO^2 \\ Ag \end{matrix}\right. + Cu = O\left\{\begin{matrix} AzO^2 \\ Cu \end{matrix}\right. + Ag$$

Oxyde de nitryle et d'argent.   Cuivre.   Oxyde de nitryle et de cupricum.

Mais on est d'accord aujourd'hui sur le fait que la molécule ou la plus petite quantité d'un radical simple qui entre dans les réactions est représentée par 2 atomes, c'est-à-dire Cu,Cu pour le cas qui nous occupe; s'il y a substitution, la réaction doit s'écrire :

$$2O\left\{\begin{matrix} AzO^2 \\ Ag \end{matrix}\right. + Cu,Cu = 2O\left\{\begin{matrix} AzO^2 \\ Cu \end{matrix}\right. + Ag,Ag$$

Si nous admettons la double décomposition, nous supposons qu'un atome de cuivre s'échange contre son équivalent ou un atome d'argent du sel ; il forme un sel de cupricum, et l'atome d'argent, *à l'état naissant*, se combine à l'atome de cuivre restant pour former une combinaison d'argent et de cuivre que nous représentons par Ag,Cu, et cette première double décomposition s'écrira :

$$O\begin{cases}AzO^2\\Ag\end{cases} + Cu,Cu = O\begin{cases}AzO^2\\Cu\end{cases} + Ag,Cu$$

Cette combinaison ne subsiste qu'un instant, elle rencontre immédiatement une autre molécule d'oxyde de nitryle et d'argent, elle échange son atome de cuivre pour l'atome d'argent du sel pour former une seconde molécule d'oxyde de nitryle et de cupricum et une molécule d'argent :

$$Ag,Cu + O\begin{cases}AzO^2\\Ag\end{cases} = O\begin{cases}AzO^2\\Cu\end{cases} + Ag,Ag$$

Les doubles décompositions que nous venons d'énoncer nous paraissent tout aussi rationelles et tout aussi admissibles que la substitution, car l'existence de la combinaison ne peut être contestée, il est prouvé qu'il existe des combinaisons à proportions définies des métaux entr'eux: la formule que nous en donnons n'est qu'hypothétique, mais c'est là une question de chiffres qui ne change rien au principe. Le phénomène suivant, qui se passe dans la précipitation de l'argent par le cuivre et en général d'un métal par un autre métal, semble venir confirmer notre hypothèse. Lorsqu'un métal en précipite un autre de ses dissolutions salines, on remarque que le métal du sel ne se précipite pas indifféremment au fond du vase, mais qu'il se précipite sur le métal réagissant sous forme d'un enduit qui adhère tellement au point de contact qu'on ne peut l'en détacher complètement sans arracher des parcelles du métal précipitant. Ce phénomène ne peut s'expliquer, si l'on admet que la réaction a lieu par suite d'un déplacement; il n'en est pas de même si l'on admet la formation momentanée d'une combinaison des deux métaux, on conçoit alors que chaque fois qu'une molécule de cuivre Cu,Cu (dans l'exemple que nous avons choisi) abandonne un atome de métal, l'atome restant constitue un centre d'attraction qui attire l'atome d'argent du sel : peu importe que la combinaison des deux métaux se détruise immédiatement, l'atome d'argent n'en a pas moins été attiré sur le cuivre; tout fait supposer même qu'après la précipitation complète de l'argent il existe encore, au point de contact, de l'argent combiné au cuivre, car quelques précautions que l'on prenne pour détacher ce métal du cuivre, on trouve toujours des traces de cuivre dans l'argent.

L'action des métaux positifs sur les oxydes positifs (§ 515), peut être expliquée par deux doubles décompositions analogues.

§ 729. *Action des oxydes négatifs sur les sels oxygénés.* — Cette acaction a été étudiée par Bertholet qui a établi les lois qui vont suivre :

L'action des oxydes négatifs sur les oxydes intermédiaires peut donner lieu à trois réactions principales, c'est-à-dire, qu'il pourra se produire des phénomènes de :

Digitized by Google

A. Combinaison.
B. Double décomposition.
C. Altération.

A. *Combinaison.* — Il pourra y avoir combinaison si le radical de l'oxyde réagissant est le même que le radical négatif du sel ; dans ce cas, on obtiendra un sel neutre si le sel est basique, et un sel acide si le sel est neutre. L'oxyde négatif n'aura aucune action si le sel est acide :

$$O^4\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases} + O^4\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = 2O^2\begin{cases}SO^2\\H\\K\end{cases}.$$

Oxyde de sulfuryle et de potassium (neutre). — Oxyde de sulfuryle. — Oxyde de sulfuryle et de potassium (acide).

$$O^5\begin{cases}SO^2\\Cu^4\end{cases} + O^4\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = 2O^4\begin{cases}SO^2\\Cu^2\end{cases} + O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Oxyde de sulfuryle et de cupricum (basique). — Oxyde de sulfuryle et de cupricum (neutre).

Si l'on ajoute un excès d'oxyde négatif, le sel se dissout dans l'excédant. Lorsque le sel est insoluble ou peu soluble, le plus souvent l'oxyde négatif le transforme en sel acide soluble ; le contraire peut aussi avoir lieu, c'est-à-dire que si le sel est soluble, l'oxyde négatif peut le rendre moins soluble, ainsi l'oxyde de carbonyle et de sodium acide est moins soluble que l'oxyde de carbonyle et de sodium neutre.

Lorsque le radical de l'oxyde négatif réagissant est différent de celui du sel, il peut encore exister certains cas de combinaison, alors l'oxyde réagissant s'empare d'une partie du radical positif du sel et il se forme un nouveau sel :

$$O^4\begin{cases}SO^2\\Hg^6\end{cases} + 2O\begin{cases}AzO^4\\AzO^4\end{cases} = O^4\begin{cases}SO^2\\Hg^4\end{cases} + 4O\begin{cases}AzO^4\\Hg\end{cases}$$

Oxyde de sulfuryle et de mercuricum (basique). — Oxyde de nitryle. — Oxyde de sulfuryle et de mercuricum (neutre). — Oxyde de nitryle et de mercuricum.

$$2O^3\begin{cases}PhO\\Pb^3\end{cases} + O\begin{cases}AzO^4\\AzO^2\end{cases} = 2O\begin{cases}AzO^2\\Pb\end{cases} + O^4\begin{cases}PhO\\PhO\\Pb^4\end{cases}$$

Oxyde de phosphoryle et de plomb. — Oxyde de nitryle et de plomb. — Oxyde de bi phosphoryle et de plomb.

B. *Double décomposition.* — L'action d'un oxyde sur un sel pourra donner lieu à des phénomènes de double décomposition dans plusieurs circonstances que nous allons examiner :

1°. Lorsque, par l'échange des radicaux, il peut se former un oxyde négatif plus volatil à la température à laquelle on opère, que l'oxyde réagissant. Exemple :

$$O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Ca^2\end{matrix}\right. + 2O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. = 2O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Ca\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}CO\\H^2\end{matrix}\right.$$

Oxyde de carbonyle et de calcium.	Oxyde de nitryle.	Oxyde de nitryle et de calcium.	Oxyde de carbonyle.

Il y a double décomposition parce que, par l'échange des radicaux, il peut se former de l'oxyde de carbonyle plus volatil que l'oxyde de nitryle.

Si l'oxyde réagissant et l'oxyde formé par le radical négatif du sel sont tous deux volatils et peu puissants, c'est celui qui est en plus forte proportion qui expulse l'autre. Ainsi, si l'on fait passer de la vapeur d'eau sur un sel à radical carbonyle, l'eau chasse l'oxyde de carbonyle du sel :

$$O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}CO\\M^2\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}CO\\H^2\end{matrix}\right.$$

Le contraire a lieu si l'on fait passer un courant d'oxyde de carbonyle sur un oxyde primaire :

$$2O\left\{\begin{matrix}M\\H\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}CO\\H^2\end{matrix}\right. = 2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}CO\\M^2\end{matrix}\right.$$

C'est donc ici une question de masse.

2°. Il y aura double décomposition lorsque, par l'échange des radicaux, il peut se former un oxyde négatif ou un sel insoluble ou moins soluble, dans le liquide dans lequel on opère, que les corps employés. Exemples :

$$2O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Ba\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. = 2O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ba^2\end{matrix}\right.$$

Oxyde de nitryle et de baryum.	Oxyde de sulfuryle.	Oxyde de nitryle.	Oxyde de sulfuryle et de baryum.

$$2O^3\left\{\begin{matrix}Si\\K^3\end{matrix}\right. + 3O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. = 3O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right. + 2O^3\left\{\begin{matrix}Si\\H^3\end{matrix}\right.$$

Oxyde de silicium et de potassium.	Oxyde de sulfuryle.	Oxyde de sulfuryle et de potassium.	Oxyde de silicium.

Dans le premier exemple il se forme de l'oxyde de sulfuryle et de baryum insoluble ; dans le second il se produit de l'oxyde de silicium aussi insoluble dans l'eau.

Digitized by Google

3°. Si le sel et l'oxyde formé par le radical négatif du sel sont insolubles et fixes, ainsi que les composés nouveaux qui peuvent résulter de la double décomposition, il pourra cependant s'opérer une double décomposition qui sera complète ou partielle seulement

Elle sera complète si l'oxyde réagissant est plus puissant que l'oxyde formé par le radical négatif du sel :

$$2O^3\begin{cases}Bo\\Na^3\end{cases} + 3O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = 3O^2\begin{cases}SO^2\\Na^2\end{cases} + 2O^3\begin{cases}Bo\\H^3\end{cases}$$

Oxyde de bore et de sodium.	Oxyde de sulfuryle.	Oxyde de sulfuryle et de sodium.	Oxyde de bore.

L'oxyde de sulfuryle est plus fort que l'oxyde de bore.

La double décomposition ne sera que partielle si les deux oxydes sont de même force, alors ils se partagent le radical positif du sel :

$$O^3\begin{cases}PhO\\Ca^3\end{cases} + 2O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} = O^3\begin{cases}PhO\\Ca\\H^2\end{cases} + 2O\begin{cases}AzO^2\\Ca\end{cases}$$

Oxyde de phosphoryle et de calcium.	Oxyde de nitryle	Oxyde de phosphoryle de calcium et d'hydrogène.	Oxyde de nitryle et de calcium.

C. *Altération.* — Lorsqu'un oxyde négatif réagit sur un sel, il pourra y avoir altération soit de l'oxyde réagissant, soit du sel :

1°. Si le radical de l'oxyde réagissant peut perdre de l'oxygène, et si le radical négatif du sel peut en prendre, ou bien encore si l'oxyde réagissant est oxydant et si le radical basique du sel peut prendre un équivalent plus fort en hydrogène. Exemples :

$$O^2\begin{cases}Mn^2O^6\\K^2\end{cases} + 4\,O{,}SO = 3O^2\begin{cases}SO^2\\{}_{4/3}Mn\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases}$$

Oxyde de permanganyle et de potassium.	Oxyde de bisulfuryle.	Oxyde de sulfuryle et de manganicum.	Oxyde de sulfuryle et de potassium.

$$O^2\begin{cases}SO\\K^2\end{cases} + 2O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} = O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases} + \frac{AzO^2{,}AzO^2}{O\begin{cases}H\\H\end{cases}}$$

Oxyde de bisulfuryle et de potassium.	Oxyde de nitryle.	Oxyde sulfuryle et de potassium.	Nitryle.

$$2O^2\begin{cases}SO\\Fe^2\end{cases} + 6O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} = O^3\begin{cases}(SO^2)^2\\Fe^4\end{cases} + \frac{3\,AzO^2{,}AzO^2}{3O\begin{cases}H\\H\end{cases}}$$

Oxyde de bisulfuryle et de ferrosum.	Oxyde de sulfuryle et de ferricum basique.

2°. Il y aura altération soit du sel, soit de l'oxyde réagissant, si le radical négatif du sel peut prendre de l'oxygène et si celui de l'oxyde néga-

Digitized by Google

tif peut en céder, mais il faut en outre que le radical basique du sel puisse prendre un équivalent moindre en hydrogène. Exemple :

$$6O,SO + 2O^4\begin{cases}Cr^2O^2\\Fe^4\end{cases} = 2O^2\begin{cases}SO^2\\Cr^2\end{cases} + 4O^2\begin{cases}SO^2\\Fe^2\end{cases}$$

Oxyde de bisulfuryle.	Oxyde de chrômyle et de ferricum basique.	Oxyde de sulfuryle et de chrômosum.	Oxyde de sulfuryle et de ferrosum.

3°. Enfin il y aura encore altération lorsqu'on fait réagir un oxyde négatif sur un sel formé par la double décomposition d'un oxyde négatif qui ne peut subsister sans eau, ou qui ne peut exister à la température à laquelle on opère. C'est ainsi que si l'on verse de l'oxydo de sulfuryle sur un sel formé par l'oxyde de chloryle, le radical sulfuryle se substitue au radical chloryle du sel, mais l'oxyde de chloryle formé est décomposé par la chaleur développée par la réaction.

§ 730. *Action des oxydes positifs sur les sels.* — Les oxydes positifs réagissent sur les sels de la même manière que les oxydes négatifs, c'est-à-dire qu'ils peuvent donner lieu à des phénomènes de *combinaison*, de *double décomposition* et d'*altération*.

A. *Combinaison.* — Il pourra y avoir combinaison lorsque le radical basique de l'oxyde réagissant est le même que celui du sel, alors on obtiendra un sel neutre si le sel est acide et un sel basique si le sel est neutre :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\K\\H\end{cases} + O\begin{cases}K\\H\end{cases} = O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases} + O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Oxyde de sulfuryle et de potassium (acide).	Oxyde de sulfuryle et de potassium (neutre).

Dans ce cas, la solubilité du sel peut changer ; ainsi, si le sel acide est soluble, le sel neutre engendré pourra être moins soluble et se précipiter :

$$O^2\begin{cases}CO\\Ca\\H\end{cases} + O\begin{cases}Ca\\H\end{cases} = O\begin{cases}H\\H\end{cases} + O^2\begin{cases}CO\\Ca^2\end{cases}$$

Oxyde de carbonyle et de calcium (acide) soluble.	Oxyde de carbonyle et de calcium neutre insoluble.

Si le radical basique de l'oxyde réagissant n'est pas le même que celui du sel, il pourra quelquefois y avoir encore combinaison et se former deux nouveaux sels qui restent mélangés ou qui se combinent. Exemples :

Digitized by Google

$$2O^2\begin{cases}SO^2\\H\\K\end{cases} + 2O\begin{cases}Na\\H\end{cases} = 2O\begin{cases}H\\H\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\Na^2\end{cases}$$

Oxyde de sulfuryle et de potassium. Oxyde de sodium. Oxyde de sulfuryle et de potassium. Oxyde de sulfuryle et de sodium. (mélangés.)

$$O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\H\\K\end{cases} + O^2\begin{cases}Mg\\H\end{cases} = O\begin{cases}H\\H\end{cases} + O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\K\\Mg\end{cases}$$

Oxyde de chrômyle et de potassium. Oxyde de magnésium. Oxyde de chrômyle, de potassium et de magnésium.

B. *Double décomposition.* — Lorsqu'un oxyde positif réagit sur un sel, il pourra y avoir double décomposition dans plusieurs circonstances :

1°. Lorsque, par l'échange des radicaux, il peut se former un oxyde plus volatil, à la température à laquelle on opère, que l'oxyde réagissant :

$$O^2\begin{cases}CO\\2AzH^4\end{cases} + 2O\begin{cases}K\\H\end{cases} = O^2\begin{cases}CO\\K^2\end{cases} + O\begin{cases}AzH^4\\H\end{cases}$$

Oxyde de carbonyle et d'ammonium. Oxyde de potassium. Oxyde de carbonyle et de potassium. Oxyde d'ammonium.

L'oxyde d'ammonium est plus volatil que l'oxyde de potassium.

2°. Il y aura double décomposition lorsque, par l'échange des radicaux, il peut se former un oxyde insoluble tandis que l'oxyde réagissant est soluble :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\Cu^2\end{cases} + 2O\begin{cases}K\\H\end{cases} = O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases} + O\begin{cases}Cu\\H\end{cases}$$

Oxyde de sulfuryle et de cupricum. Oxyde de potassium. Oxyde de sulfuryle et de potassium. Oxyde de cupricum.

L'oxyde de sulfuryle et de cupricum étant soluble, il se produit de l'oxyde de cupricum insoluble.

Les oxydes qui ont pour radical positif les radicaux potassium, sodium et ammonium sont seuls solubles dans l'eau.

Si la quantité d'oxyde de potassium n'est pas suffisante pour décomposer tout le sel de cupricum, on obtient un précipité verdâtre de sel de cupricum basique. l'oxyde de potassium s'empare alors d'une certaine quantité du radical négatif du sel, et déplace une quantité proportionnelle d'oxyde de cupricum lequel, en présence du sel neutre non décomposé, donne un *sel basique* qui se précipite.

Les sels à radical négatif phosphoryle et arsényle ne sont jamais décomposés complètement quelque soit la quantité d'oxyde de potassium que l'on ajoute, il se précipite toujours un sel basique.

Il existe des oxydes positifs qui, en présence de certains sels, ne précipitent qu'une partie de l'oxyde positif du sel, parce qu'il se produit un nouveau sel lequel, à mesure qu'il se forme, se combine à la portion du sel non décomposé, pour former un sel double qui résiste à l'agent destructeur. C'est ainsi que l'ammoniaque ne précipite pas complètement l'oxyde de magnésium et celui de manganosum de leurs dissolutions salines, parce que le sel d'ammonium, qui résulte de la double décomposition, se combine au sel de magnésium ou de manganosum non décomposé, pour former un sel double d'ammonium et de magnésium ou de manganosum indécomposable par l'ammoniaque.

Lorsque l'oxyde éliminé peut jouer le rôle d'oxyde négatif vis-à-vis de l'oxyde réagissant, si l'on ajoute un excès de ce dernier, l'oxyde éliminé fait la double décomposition avec l'oxyde que l'on ajoute en excès pour former un nouveau sel soluble. C'est ainsi que les sels de zinc, de plomb et d'aluminicum donnent, avec la potasse, un précipité d'oxyde qui se redissout dans un excès de précipitant, parce que, par la double décomposition de l'oxyde réagissant avec les oxydes de zinc, de plomb et d'aluminicum, il se forme un nouveau un sel soluble qui se redissout.

3°. Il y a encore double décomposition lorsque, par l'échange des radicaux, il peut se former un sel insoluble ou moins soluble dans le liquide que les corps employés. Ainsi : l'oxyde de sulfuryle et de potassium et l'oxyde de baryum, tous deux solubles, donnent, par leur double décomposition, de l'oxyde de sulfuryle et de baryum insoluble :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases} + 2O\begin{cases}Ba\\H\end{cases} = 2O\begin{cases}K\\H\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\Ba^2\end{cases}$$

Oxyde de sulfuryle et de potassium.	Oxyde de baryum.	Oxyde de potassium.	Oxyde de sulfuryle et de baryum.

4°. Si l'oxyde réagissant et l'oxyde formé par le radical positif du sel sont tous deux insolubles, il pourra y avoir encore double décomposition.

Cette double décomposition sera complète si l'oxyde réagissant est plus puissant que celui du sel. Ainsi, l'oxyde de magnésium décompose les sels de zinc, parce qu'il est plus fort que l'oxyde de zinc :

$$2O\begin{cases}AzO^2\\Zn\end{cases} + O\begin{cases}Mg\\Mg\end{cases} = O\begin{cases}Zn\\Zn\end{cases} = 2O\begin{cases}AzO^2\\Mg\end{cases}$$

Oxyde de nitryle et de zinc.	Oxyde de magnésium.	Oxyde de zinc.	Oxyde de nitryle et de magnésium.

La double décomposition ne sera que partielle si les deux oxydes

sont aussi forts l'un que l'autre, ou s'il peut se former un sel double. Si l'on fait agir de l'oxyde d'ammonium sur de l'oxyde de nitryle et de magnésium, la moitié de l'oxyde de magnésium seulement est précipitée, l'autre portion du sel non décomposé se combine au sel d'ammonium résultant de la double décomposition pour former un sel double :

$$O\begin{cases}AzH^4\\H\end{cases} + 2O\begin{cases}AzO^2\\Mg\end{cases} = O\begin{cases}Mg\\H\end{cases} + O^2\begin{cases}(AzO^2)^2\\AzH^4\\Mg\end{cases}$$

Oxyde d'ammonium.	Oxyde de nitryle et de magnésium.	Oxyde de magnésium.	Oxyde de nitryle, d'ammonium et de magnésium.

C. *Altération*. — Lorsqu'un oxyde positif réagit sur un sel, il pourra y avoir altération des corps mis en présence, dans plusieurs circonstances :

1°. Si le radical positif de l'oxyde réagissant peut prendre un équivalent moindre en hydrogène et si le radical basique du sel peut en prendre un plus fort : ou bien si, dans le même cas, l'oxyde réagissant est réductible en oxygène et métal :

$$2O^2\begin{cases}SO^2\\Fe^2\end{cases} + O\begin{cases}Ag\\Ag\end{cases} = O^3\begin{cases}(SO^2)^2\\Fe^4\end{cases} + Ag,Ag$$

Oxyde de sulfuryle et de ferrosum.	Oxyde d'argent.	Oxyde de sulfuryle et de ferrosum basique.	Argent.

2°. Dans le cas inverse, c'est-à-dire, si le radical de l'oxyde réagissant peut prendre un équivalent plus fort en hydrogène et le radical basique du sel un équivalent moindre.

§ 731. *Action des sels sur les sels*. — Bertholet, qui a étudié cette action, a trouvé qu'il pouvait en résulter trois espèces de phénomènes, il peut y avoir :

A. Combinaison ;

B. Double décomposition ;

C. Altération.

Nous examinerons l'action des sels entr'eux sous deux points de vue :

I°. Action par voie sèche ou à l'aide de la chaleur ;

II°. Action par voie humide ou en dissolution.

§ 732. I°. *Action des sels entr'eux par voie sèche*.— Lorsque deux sels réagissent l'un sur l'autre à l'aide de la chaleur, il y aura :

A. *Combinaison*. — Si les deux sels peuvent supporter une haute température sans se décomposer : tels sont les sels qui ont pour radical négatif, les radicaux bore, silicium et phosphoryle. Cependant certains sels réductibles pourront résister au feu en présence d'un autre sel pour lequel ils ont de l'affinité.

Digitized by Google

B. *Double décomposition.* — Lorsque, par l'échange des radicaux, il peut se former un sel plus volatil ou plus fusible. à la température à laquelle on opère, que les sels employés ; lorsqu'on fait réagir de l'oxyde de sulfuryle et de mercuricum sur du chlorure de potassium il y a double décomposition, parce qu'il peut se former du chlorure de mercuricum volatil :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\Hg^2\end{cases} + 2Cl,K = O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases} + 2Cl,Hg$$

Oxyde de sulfuryle et de mercuricum. Chlorure de potassium. Oxyde de sulfuryle et de potassium. Chlorure de mercuricum.

Si l'on fait agir de l'oxyde de sulfuryle et de baryum sur du chlorure de calcium, il y aura encore double décomposition, parce qu'il peut se former du chlorure de baryum plus fusible que le chlorure de calcium :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\Ba^2\end{cases} + 2Cl,Ca = O^2\begin{cases}SO^2\\Ca^2\end{cases} + 2Cl,Ba.$$

Oxyde de sulfuryle et de baryum. Chlorure de calcium. Oxyde de sulfuryle et de calcium. Chlorure de baryum.

C. *Altération.* — Si le radical positif d'un des sels peut prendre un équivalent plus fort en hydrogène et celui de l'autre sel un équivalent moindre.

§ 733. II°. *Action des sels entr'eux par voie humide.* — Lorsque deux sels en dissolution réagissent l'un sur l'autre, il pourra encore se produire des phénomènes de combinaison ou de double décomposition. Il y aura :

A. *Combinaison.* Si les deux sels ont le même radical négatif :

L'oxyde de sulfuryle et de potassium et l'oxyde de sulfuryle et d'aluminicum se combinent pour former un sel double de potassium et d'aluminicum :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\4/3Al\end{cases} = 2O^2\begin{cases}SO^2\\K\\2/3Al\end{cases}$$

Les sels à radical positif potassium, sodium et ammonium se combinent aux sels qui ont même radical négatif et qui ont pour radical positif les radicaux magnésium, aluminicum, manganicum, zinc, cobalticum, cupricum, platinosum, rhodium, iridium et palladium.

B. *Double décomposition,* — Lorsque par l'échange des radicaux, il peut se former un sel insoluble ou moins soluble que les deux autres sels dans le liquide employé. L'oxyde de sulfuryle et de sodium fait la double décomposition avec l'oxydo de nitryle et de baryum, parce qu'il peut se former de l'oxyde de sulfuryle et de baryum insoluble ;

Digitized by Google

$$O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Na^2\end{matrix}\right. + 2O\left\{\begin{matrix}AzO^3\\Ba\end{matrix}\right. = 2O\left\{\begin{matrix}AzO^3\\Na\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ba^2\end{matrix}\right.$$

Oxyde de sulfuryle et de sodium.	Oxyde de nitryle et de barynm.	Oxyde de nitryle et de sodium.	Oxyde de sulfuryle et de baryum.

Pour opérer une double décomposition, il faut quelquefois chauffer la liqueur pour changer la solubilité d'un des deux nouveaux sels formés. Ainsi, si l'on verse du chlorure de potassium dans de l'oxyde de nitryle et de sodium, il ne se produit aucun phénomène apparent; mais si l'on chauffe, il se précipite du chlorure de sodium moins soluble à cette température que le chlorure de potassium et l'oxyde de nitryle et de potassium reste en solution. Si l'on fait cristalliser à une basse température, il se précipite, au contraire, des cristaux d'oxyde de nitryle et de potassium qui est moins soluble à froid que le chlorure de sodium.

D'après Bertholet, chaque fois que l'on met en présence deux sels en solution, ils réagissent l'un sur l'autre. Or rien ne prouve ce fait avancé par Bertholet, parce que, sauf deux ou trois cas que nous allons examiner, on ne peut dire à quel état sont les sels en solution, et l'on ne peut décider si un sel, retiré par l'évaporation et le refroidissement, préexistait dans la dissolution, ou s'il s'est formé au moment de sa précipitation. Voici quels sont les cas où la question peut être tranchée :

1°. Lorsque deux solutions salines incolores peuvent donner un nouveau sel coloré. L'oxyde d'acétyle et de potassium incolore, avec l'oxyde de sulfuryle et de ferrosum vert émeraude, donne de l'oxyde d'acétyle et de ferrosum qui est brun et de l'oxyde de sulfuryle et de potassium incole.

2°. Lorsque deux sels inodores en solution peuvent donner un nouveau sel d'une odeur déterminée. L'oxydo de sulfuryle et d'ammonium avee l'oxyde de carbonyle et de potassium tous deux inodores, donnent de l'oxyde de carbonyle et d'ammonium d'une odeur amoniacale.

§ 734. *Loi de Dulong.* — Lorsque des sels solubles ayant pour radical négatif le radical carbonyle agissent sur des sels insolubles, les phénomènes qui se produisent sont tout différents des lois que nous venons d'énoncer. Les sels solubles à radical carbonyle sont : l'oxyde de carbonyle et de potassium et l'oxyde de carbonyle et de sodium. Chaque fois que ces derniers réagissent au milieu de l'eau bouillante sur des sels insolubles, il y aura double décomposition s'il peut se former un oxyde de carbonyle et de métal insoluble. La décomposition de l'oxyde de carbonyle et du métal alcalin n'est jamais complète, tandis que celle du sel insoluble l'est toujours. Ainsi, si l'on fait bouillir pendant deux heures, une partie d'oxyde de carbonyle et de potassium soluble avec une partie d'oxyde de sulfuryle et de baryum insoluble, dans 30 parties d'eau, il se formera de l'oxyde de carbonyle et de baryum insoluble.

$$O^2\left\{\begin{matrix}CO\\K^2\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ba^2\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Ba^2\end{matrix}\right.$$

Oxyde de carbonyle et de potassium.	Oxyde de sulfuryle et de baryum.	Oxyde de sulfuryle et de potassium.	Oxyde de carbonyle et de baryum.

L'oxyde de carbonyle et de potassium n'est jamais décomposé entièrement, tandis que la décomposition de l'oxyde de sulfuryle et de baryum est toujours complète.

Ce principe peut servir à rendre solubles et faciles à reconnaitre tous les sels insolubles. En effet : si, après la réaction, on filtre et si l'on y verse de l'oxyde de nitryle pour décomposer l'oxyde de carbonyle et de potassium employé en excès, si l'on y verse ensuite de l'eau de baryte, il se précipite de l'oxyde de sulfuryle et de baryum du poids duquel on détermine la quantité d'oxyde de sulfurylo. On redissout ensuite le précipité d'oxyde de carbonyle et de baryum dans de l'oxyde de nitryle, puis on précipite la solution par l'oxyde de sulfuryle, le poids du précipité d'oxyde de sulfuryle et de baryum, servira à calculer celui de l'oxyde de baryum.

PRÉPARATION DES OXYDES INTERMÉDIAIRES.

§ 735. On peut préparer les sels oxygénés par plusieurs procédés :

1er *Procédé.* — Par l'action d'un oxyde négatif sur un oxyde positif.

2e *Procédé.* — Par l'action d'un oxyde négatif sur un métal.

3e *Procédé.* — Par l'action d'un oxyde négatif sur un suroxyde, il se dégage alors de l'oxygène.

4e *Procédé.* — En faisant réagir l'oxygène sur un sulfure. En chauffant au contact de l'air le sulfure de ferrosum, il se transforme en oxyde de sulfuryle et de ferrosum.

5e *Procédé.* — En chauffant ensemble deux composés dont l'un fait l'office de base puissante, et dont l'autre peut, par son oxydation à l'air, devenir oxyde négatif. Ainsi l'oxyde de potassium avec l'oxyde de chrômosum donne de l'oxyde de chrômyle et de potassium. D'abord l'oxyde de chrômosum s'oxyde pour se transformer en oxyde de chrômyle. Ensuite l'oxyde de chrômyle avec l'oxyde de polassium donne de l'oxyde de chrômyle et de potassium :

$$2O\left\{\begin{matrix}Cr\\Cr\end{matrix}\right. + \frac{2O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.}{2O,O} = 2O^2\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\K^2\end{matrix}\right.$$

6° *Procédé.* — En faisant agir un métal négatif sur une base puissante en présence de l'eau :

$$3\,O\begin{cases}K\\K\end{cases} + 3\,Cl,Cl = O\begin{cases}ClO^2\\K\end{cases} + 5\,Cl,K$$

Oxyde de potassium.	Chlore	Oxyde de chloryle et de potassium.	Chlorure de potassium.

7° *Procédé.* — En traitant par un oxyde négatif un dérivé du type chlorure d'hydrogène :

$$2\,Cl,K + O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases} + 2\,Cl,H$$

Chlorure de potassium.	Oxyde de sulfuryle.	Oxyde de sulfuryle et de potassium.	Chlorure d'hydrogène.

8° *Procédé.* — En chauffant, avec de l'oxyde de nitrylelet de potassium, un métal, un suroxyde ou un oxyde positif pouvant se transformer en oxyde négatif:

$$O\begin{cases}Cr\\Cr\end{cases} + 2\,O\begin{cases}AzO^2\\K\end{cases} = O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\K^2\end{cases} + O\begin{cases}AzO\\AzO\end{cases}$$

Oxyde de chrómosum.	Oxyde de nitryle et de potassium.	Oxyde de chrómyle et de potassium.	Oxyde de binitryle.

9° *Procédé.* — En chauffant un oxyde négatif fixe avec un sel dont le radical négatif appartient à un oxyde négatif volatil:

$$2\,O\begin{cases}AzO^2\\M\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = O^2\begin{cases}SO^2\\M^2\end{cases} + 2\,O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases}$$

Oxyde de nitryle et de métal.	Oxyde de sulfuryle.	Oxyde de sulfuryle et de métal.	Oxyde de nitryle.

10° *Procédé.* — En faisant agir un sel sur un oxyde dont le radical positif est plus électro-positif que celui du sel :

$$2\,O\begin{cases}Cu\\Cu\end{cases} + 2\,O^2\begin{cases}SO^2\\Ag^2\end{cases} = 2\,O^2\begin{cases}SO^2\\Cu^2\end{cases} + \frac{2\,Ag,Ag}{O,O}$$

Oxyde de cupricum.	Oxyde de sulfuryle et d'argent.	Oxyde de sulfuryle et de cupricum.	Argent plus oxygène.

11° *Procédé.* — Par la double décomposition suivant les lois de Berthollet.

§ 736. Pour l'étude générale des oxydes intermédiaires, nous les diviserons par groupes et nous les examinerons sous deux points de vue.

Digitized by Google

suivant que chacun de ces groupes renferme les sels qui ont le même radical négatif, ou les sels qui ont le même radical positif. Nous étudierons d'abord les différents genres de sels en les groupant d'après le radical négatif qu'ils contiennent ; ensuite nous les envisagerons d'après le radical positif qu'ils contiennent.

DES GENRES DE SELS CONSIDÉRÉS D'APRÈS LE RADICAL NÉGATIF QU'ILS RENFERMENT.

§ 737. Nous divisons les sels en trois catégories, suivant qu'ils sont formés par un oxyde négatif monatomique, biatomique ou triatomique. Chacune de ces catégories sera divisée en séries correspondant à chacune des séries d'oxydes négatifs, et chacune de ces séries en groupes.

I. — *OXYDES INTERMÉDIAIRES FORMÉS PAR LES OXYDES NÉGATIFS MONATOMIQUES.*

§ 738. Nous diviserons cette catégorie de sels en deux séries correspondant aux deux séries des oxydes négatifs monobasiques :

A. La *série nitrique*.
B. La *série chloriqne*.

A. — SÉRIE NITRIQUE.

§ 739. Cette série ne comprend qu'un seul groupe de sels correspondant au groupe nitrique des oxydes négatifs monobasiques.

1°. — GROUPE NITRIQUE.

§ 740. Ce groupe comprend deux genres de sels qui sont :

a. — Les sels qui ont le radical nitryle pour radical négatif, ou les *sels de nitryle.*

b. — Les sels ayant le radical binitryle pour radical négatif, ou *sels de binitryle.*

a. — SELS DE NITRYLE.

§ 741. *Synonymie.* — Nitrates ou azotates.

Les sels de nitryle dérivent de l'oxyde de nitryle, en substituant à l'hydrogène basique un radical positif.

Il existe des sels de nitryle neutres et des sels basiques dont les formules sont :

Sels de nitryle neutres . . $O\begin{cases}AzO^2\\M\end{cases}$ ou $O\begin{cases}AzO^2\\M'\end{cases}$ ou $O\begin{cases}AzO^2\\{}_{2/3}M\end{cases}$

Sels de nitryle basiques . $O^3\begin{cases}2\,AzO^2\\M^4\end{cases}$ ou $O^2\begin{cases}AzO^2\\M^3\end{cases}$ ou $O^7\begin{cases}2\,AzO^2\\M^{12}\end{cases}$

Il n'existe pas de sels de nitryle acides.

Ces sels ont une action faible sur la teinture de tournesol.

§ 712. *Propriétés. — Action de la chaleur.* — Tous les sels de nitryle sont décomposés par la chaleur, mais en donnant des produits différents suivant la température et alors le radical de l'oxyde positif qui provient de cette décomposition, a toujours son équivalent maximum en hydrogène.

Si l'on soumet à l'action de la chaleur un sel de nitryle dont le radical positif est un métal des deux premières séries, on obtient d'abord un sel de binitryle et de l'oxygène :

$$O\begin{cases}AzO^2\\M\end{cases} + O\begin{cases}AzO^2\\M\end{cases} = 2O\begin{cases}AzO\\M\end{cases} + 2O,O$$

A une température plus élevée, l'oxyde de binitryle se décompose et on obtient : un oxyde positif, de l'azote et de l'oxygène, ou bien du nitryle.

Lorsque le radical basique du sel est un métal positif d'une des cinq dernières séries, il peut se présenter deux cas :

1°. Si le radical positif du sel est celui d'une base puissante, la décomposition du sel n'a lieu qu'à une température assez élevée, et on obtient un oxyde positif, de l'oxygène et du nitryle. La suite des réactions qui se produisent est la suivante :

Le sel de nitryle est d'abord décomposé par la chaleur en oxyde de nitryle et oxyde positif :

$$O\begin{cases}AzO^2\\M\end{cases} + O\begin{cases}AzO^2\\M\end{cases} = O\begin{cases}AzO^2\\AzO^2\end{cases} + O\begin{cases}M\\M\end{cases}$$

Mais l'oxyde de nitryle est lui-même dédoublé par la chaleur en oxygène et en nitryle :

$$O\begin{cases}AzO^2\\AzO^2\end{cases} + O\begin{cases}AzO^2\\AzO^2\end{cases} = O,O + 2\,AzO^2,AzO^2.$$

2°. Si, au contraire, le radical positif du sel appartient à une base faible, on obtient de l'oxyde de nitryle et un oxyde positif, parce qu'alors la décomposition du sel a lieu à une température inférieure à celle de la décomposition de l'oxyde de nitryle.

Si l'oxyde positif obtenu peut absorber de l'oxygène, son radical basique prendra un équivalent plus fort en hydrogène. Lorsque l'oxyde est

Digitized by Google

décomposé par la chaleur, on obtiendra de l'oxygène et le métal positif.

Avec les sels de nitryle qui contiennent de l'eau de cristallisation, on obtiendra toujours de l'oxyde de nitryle, parce que l'eau transforme le nitryle en oxyde de nitryle (§ 270).

Tous les métaux négatifs qui ont de l'affinité pour l'oxygène, tels que le soufre, le phosphore, le carbone, etc., décomposent les sels de nitryle à l'aide de la chaleur.

§ 743. *Action du soufre.* — Le soufre exerce une action énergique sur les sels de nitryle. Si l'on projette, dans un creuset rougi au feu, un mélange de soufre et d'un sel de nitryle, il y a déflagration. Le produit de la réaction varie avec le radical basique du sel.

Si le radical basique est un métal d'une des deux premières séries, on obtient un sel de sulfuryle, du nitryle, du binitryle ou de l'azote. Voici la suite des réactions qui se produisent :

Le sel de nitryle est d'abord décomposé par la chaleur en oxyde positif, azote et oxygène :

$$2O\begin{cases}AzO^2\\M\end{cases} + 2O\begin{cases}AzO^2\\M\end{cases} = 2O\begin{cases}M\\M\end{cases} + \frac{2\,Az,Az}{5\,O,O}$$

L'oxygène se porte alors sur le soufre pour former de l'oxyde de sulfuryle. L'oxyde de sulfuryle se combine alors à l'oxyde positif pour former un sel de sulfuryle:

$$S,S + \frac{2O\begin{cases}M\\M\end{cases}}{3O,O} = 2O^2\begin{cases}SO^2\\M^2\end{cases}$$

Si le radical basique du sel est un métal de la 3ᵉ série, on obtient encore du nitryle ou de l'azote, mais il se forme de l'anhydride de bisulfuryle au lieu d'oxyde de sulfuryle ; car nous savons (§ 382) que le soufre en se combinant avec l'oxygène ne donne de l'oxyde de sulfuryle qu'en présence des oxydes positifs puissants.

Lorsque le radical basique du sel est un métal d'une des quatre dernières séries, on obtient encore de l'anhydride de bisulfuryle et du nitryle ou de l'azote ; mais l'oxyde, en présence de soufre, donne lieu à un sulfure si toutefois celui-ci n'est pas décomposé par la chaleur et si le soufre est en excès (§ 511.).

§ 744. *Action du chlore.* — Le chlore n'agit sur le sel de nitryle, que si ce dernier est décomposé par la chaleur, alors il exerce son action sur l'oxyde.

§ 745. *Action du phosphore et de l'arsenic.* — Ces deux corps exercent une action énergique sur les sels de nitryle, ils agissent comme le soufre.

Digitized by Google

Ainsi on obtiendra : du nitryle ou du tétranitryle ou de l'azote et un sel de phosphoryle ou un sel d'arsénicum. Si le radical basique du sel est un métal d'une des deux premières séries, il se formera un sel d'arsényle.

§ 746. *Action du bore et de silicium.* — Le bore et le silicium se comportent avec les sels de nitryle de la même manière que le soufre, et on obtient un sel de bore ou un sel de silicium.

§ 747. *Action du carbone.* — Si l'on projette sur le feu un mélange de sel de nitryle et de charbon, il y a deflagration ; il se produit de l'anhydride de carbonyle ou du carbonyle, de l'azote ou du binitryle et un oxyde positif si toutefois ce dernier n'est pas décomposé par le carbone auquel cas on obtient le métal (§ 513)

Avec les sels de nitryle qui ont le potassium et le sodium pour radical basique, il pourra se former un sel de carbonyle. La suite des réactions est la même qu'avec le soufre.

§ 748. *Action de l'hydrogène.* — L'hydrogène agit de la même manière que le carbone, il s'empare de l'oxygène pour former de l'eau.

En résumé, les métaux négatifs n'agissent sur les sels de nitryle qu'à l'aide de la chaleur ; le sel de nitryle est d'abord décomposé par le feu, et l'oxygène qui résulte de cette décomposition se combine au métal négatif.

§ 749. *Action des métaux positifs.* — Les sels de nitryle agissent comme oxydants énergiques sur les métaux positifs, c'est ainsi qu'ils pourront oxyder certains métaux positifs qui ne se combinent pas directement à l'oxygène.

§ 750. *Action de l'eau.* — Tous les sels de nitryle sont solubles dans l'eau, il faut en excepter quelques sels de nitryle basiques et les sels de nitryle à radical positif de mercurosum et de bismuticum qui sont décomposés par l'eau en sels basiques qui se précipitent et en sels acides solubles.

§ 751. *Etat naturel.* — On trouve quatre sels de nitryle dans la nature, ce sont ceux à radical basique potassium, sodium, calcium et magnésium. On les rencontre dans les endroits exposés aux émanations des déjections animales.

§ 752. *Préparation.* — On peut préparer les sels de nitryle par plusieurs procédés :

1°. Par l'action de l'oxyde de nitryle sur le métal positif ; on prépare ainsi les sels de nitryle à radical positif fer, mercure, zinc, cadmium, bismuth, cuivre et argent, etc.

2°. Par l'action de l'oxyde de nitryle sur le sulfure : tels sont les sels de nitryle à radical positif baryum et strontium.

Les autres s'obtiennent par l'action de l'oxyde de nitryle sur les oxydes positifs ou sur les sels de carbonyle.

§ 753. *Caractères distinctifs des sels de nitryle.* — Les caractères qui indiquent la présence de l'oxyde de nitryle dans un composé sont les suivants :

Projetés sur des charbons ardents, ces composés produisent une déflagration.

Traités par le chlorure d'hydrogène, ils donnent de l'eau régale qui dissout l'or.

Lorsqu'on traite un sel de nitryle par l'oxyde de sulfuryle, il se dégage de l'oxyde de nitryle que l'on constate, parce qu'il décolore l'indigo. Si l'on y ajoute du cuivre, il se dégage des vapeurs rutilantes.

Si l'on verse de l'oxyde de sulfuryle dans une dissolution d'un sel de nitryle, et si l'on y plonge un cristal d'oxyde de sulfuryle et de ferrosum, on le voit s'entourer d'une auréole brune. Cette réaction provient de ce que l'oxyde de nitryle abandonne les 3/5 de son oxygène à une portion du sel de ferrosum qu'il transforme en sel de ferricum ; lui-même est ramené à l'état de binitryle qui se dissout dans l'autre portion de sel de ferrosum non décomposé et colore la liqueur en brun, comme nous l'avons dit § 269. Pour bien juger de cette coloration, il faut éviter d'agiter et surtout de chauffer.

Lorsqu'on chauffe dans un creuset un mélange d'un sel de nitryle, de potasse et de charbon, il se dégage de l'ammoniaque reconnaissable à l'odeur.

Si l'on ajoute une goutte d'une solution d'indigo à la solution d'un sel de nitryle, de manière à la colorer en bleue, puis quelques gouttes d'oxyde de sulfuryle, elle se décolore par l'ébullition, l'indigo s'oxydant aux dépens de l'oxyde de nitryle mis en liberté.

b. — SELS DE BINITRYLE.

§ 754. *Synonymie.* — Azotites ou nitrites.

Ces sels dérivent de l'oxyde de binitryle en remplaçant l'hydrogène basique par un radical de base.

Il existe des sels de binitryle neutres et des sels de binitryle basiques, mais on ne connaît pas de sels de binitryle acides. Les sels de binitryle neutres ont pour formule :

$$O\left\{\begin{matrix}AzO\\M\end{matrix}\right.$$

Ils sont tous décomposés par la chaleur et par les corps avides d'oxygène, comme les sels de nitryle. Ils donnent, par l'ébullition de leur solution, un sel de nitryle et du tétranitryle.

On prépare l'oxyde de binitryle et de plomb, en faisant bouillir l'oxyde

Digitized by Google

de nitryle et de plomb avec du plomb, il se forme un sel de binitryle basique :

$$2O\begin{cases}AzO^2\\Pb\end{cases} + 2Pb,Pb = 2O^2\begin{cases}AzO\\Pb^2\end{cases}$$

En le traitant par l'oxyde de sulfuryle, on obtient l'oxyde de binitryle et de plomb neutre.

On prépare les sels de nitryle à radical potassium, sodium et ammonium en chauffant modérémment l'oxyde de nitryle et de ces métaux.

Les sels de binitryle diffèrent des sels de nitryle en ce que, traités par l'oxyde de sulfuryle, ils dégagent immédiatement des vapeurs rutilantes sans addition de cuivre ; et en ce qu'avec le chlorure d'hydrogène ils ne donnent pas d'eau régale.

B. — SÉRIE CHLORIQUE.

§ 755. Nous rangeons dans cette série trois groupes de sels correspondant aux groupes de la série chlorique des oxydes négatifs, ce sont :

1°. Le *groupe chlorique*.
2°. Le *groupe brômique*.
4°. Le *groupe iodique*.

1° — GROUPE CHLORIQUE.

§ 756. Le groupe chlorique comprend quatre genres de sels qui sont :

a. Les *sels de perchloryle*.
b. Les *sels de chloryle*.
c. Les *sels de trichloryle*.
d. Les *sels de chlore*.

a. — SELS DE PERCHLORYLE.

§ 757. *Synonymie*. — *Hyperchlorates*.

Les sels dérivent de l'oxyde de perchloryle, en remplaçant l'hydrogène basique par un radical de base. Les sels de perchloryle neutres ont donc pour formules :

$$O\begin{cases}ClO^3\\R\end{cases} \quad \text{ou} \quad O\begin{cases}ClO^3\\R^2\end{cases} \quad \text{ou} \quad O\begin{cases}ClO^3\\2/3R\end{cases}$$

Ils sont décomposés par la chaleur rouge. Ils ont beaucoup d'analogies avec les sels de chloryle, ils en diffèrent en ce qu'ils sont plus stables et qu'ils ne sont pas colorés par l'oxyde de sulfuryle.

Ils sont peu solubles dans l'eau, l'oxyde de perchloryle et de potassium est le moins soluble.

Digitized by Google

On obtient l'oxyde de perchloryle et de potassium en chauffant modérément l'oxyde de chloryle et de potassium. Les autres se préparent directement ou par double décomposition.

b. — SELS DE CHLORYLE.

§ 757. *Synonymie.* — Chlorates.

Ils dérivent de l'oxyde de chloryle en substituant à l'hydrogène basique un radical de base. Les formules des sels de chloryle seront donc :

$$O\begin{cases}ClO^2\\R\end{cases} \quad ou \quad O\begin{cases}ClO^2\\R^2\end{cases} \quad ou \quad O\begin{cases}ClO^2\\2/3R\end{cases}$$

On ne connaît pas de sels de chloryle acides et basiques.

§ 758. *Action de la chaleur.* — Tous les sels de chloryle sont décomposés par la chaleur, mais en donnant des produits différents suivant la température et le radical de base.

Si l'on soumet à l'action d'une chaleur graduée les sels de chloryle ayant pour radical de base un métal positif des deux premières séries, on obtient :

A une température peu élevée, un chlorure, de l'oxygène et un sel de perchloryle.

$$O\begin{cases}ClO^2\\R\end{cases} + O\begin{cases}ClO^2\\R\end{cases} = O\begin{cases}ClO^3\\R\end{cases} + \frac{Cl,R}{O,O}$$

Chlorure plus oxygène.

A une température plus élevée, il se produit un chlorure et de l'oxygène, parce que le sel de perchloryle ne peut résister à cette température :

$$O\begin{cases}ClO^2\\R\end{cases} + O\begin{cases}ClO^2\\R\end{cases} = 2Cl,R + 3O,O$$

Si le radical de base appartient à la 3e série, le sel se décompose à une température peu élevée, parce que les oxydes des métaux de cette série sont des bases faibles, et alors on obtient : de l'oxyde de perchloryle, du chlore et un oxyde du radical positif. Le sel est d'abord dédoublé en oxyde de chloryle et oxyde positif :

$$3O\begin{cases}ClO^2\\2/3M\end{cases} + 3O\begin{cases}ClO^2\\2/3M\end{cases} = 3O\begin{cases}ClO^2\\ClO^2\end{cases} + O^3\begin{cases}M^2\\M^2\end{cases}$$

Ensuite l'oxyde de chloryle est immédiatement décomposé par la chaleur en oxyde de perchloryle, chlore et oxygène :

$$20\left\{\begin{matrix}ClO^4\\ClO^4\end{matrix}\right. + 20\left\{\begin{matrix}ClO^4\\ClO^3\end{matrix}\right. = 20\left\{\begin{matrix}ClO^4\\ClO^5\end{matrix}\right. + \frac{2Cl,Cl}{30,0}$$

Si le radical basique du sel est un métal positif des 4e, 5e et 6e séries, le résultat est le même, seulement comme ils ne sont décomposés qu'à une température plus élevée, l'oxyde de perchloryle est lui-même décomposé, de sorte que l'on obtiendra : un oxyde positif, du chlore et de l'oxygène.

Les sels de chloryle. qui ont pour radical basique un métal positif de la 7e série, donneront les mêmes produits sauf que l'oxyde positif est démposé par le feu en oxygène et métal. (Voir § 506).

§ 759. *Actions des métaux négatifs.* — Les métaux négatifs qui ont de l'affinité pour l'oxygène décomposent les sels de chloryle, tels sont : le soufre, le carbone, etc., souvent un frottement, un choc suffisent pour opérer cette décomposition avec détonation. C'est ce qui arrive lorsqu'on broie dans un mortier du soufre avec un sel de chloryle. Dans cette réaction, le sel est d'abord décomposé comme nous l'avons dit plus haut, l'oxygène provenant de cette décomposition se porte sur le métal négatif.

§ 760. *Action des métaux positifs.* — Les métaux positifs qui se combinent directement à l'oxygène décomposent aussi les sels de chloryle et s'oxydent. Ainsi, si l'on chauffe un mélange de zinc et d'oxyde de chloryle et de potassium il se produit une déflagration. On peut même ainsi oxyder certains métaux positifs qui ne se combinent pas directement à l'oxygène, comme le platine, l'or, etc.

§ 761. *Préparation.* — On prépare les sels de chloryle à radical basique de potassium et de sodium, en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée de potasse ou de soude.

Les autres s'obtiennent directement.

§ 762. *Caractères distinctifs.* — Si l'on projette un sel de chloryle sur des charbons ardents, il fuse.

L'oxyde de sulfuryle, versé sur un sel de chloryle, élimine l'oxyde de choryle ; mais celui-ci est aussitôt décomposé, par la chaleur dégagée par la réaction, en oxyde de perchloryle et oxyde de bichloryle jaune reconnaissable à son odeur. L'oxyde de chloryle est un oxyde négatif faible qui est éliminé par presque tous les autres oxydes négatifs.

Une goutte d'oxyde de sulfuryle suffit pour enflammer un mélange d'un sel de chloryle avec une matière combustible telle que le sucre, le benjoin.

Les sels de chloryle ne sont pas précipités à froid par les sels d'argent, mais à chaud il se précipite du chlorure d'argent, parce que le sel de de chloryle est décomposé par la chaleur en chlorure soluble.

Digitized by Google

Le carbone, le soufre, le phosphore, les décomposent avec explosion.

Chauffés avec le chlorure d'hydrogène, les sels de chloryle dégagent un gaz jaune, composé d'un mélange de chlore et d'oxyde de chlore.

Avec une solution d'indigo, les sels de chloryle se comportent comme les sels de nitryle.

c. — SELS DE CHLORE.

§ 763. *Synonymie*. — Hypochlorites.

Ils dérivent de l'oxyde de chlore en remplaçant l'hydrogène basique par un radical de base. On ne connaît que des sels de chlore neutres qui ont pour formules :

$$O\begin{cases}Cl\\R\end{cases} \quad ou \quad O\begin{cases}Cl\\R^2\end{cases} \quad ou \quad O\begin{cases}Cl\\{}_{2/3}R\end{cases}$$

Tous les oxdes positifs, dont le radical basique (comme l'oxyde de ferrosum, etc.) peut prendre un équivalent plus fort en hydrogène, ne pourront faire la double décomposition avec l'oxyde de chlore ; il en est de même des oxydes positifs facilement réductibles.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans un lait de chaux, on obtient une liqueur qui possède un pouvoir décolorant et désinfectant très-énergique. Cette liqueur, appelée communément chlorure de chaux, est une dissolution d'un mélange de chlorure de calcium (Cl,Ca) et d'oxyde de chlore et de calcium :

$$O\begin{cases}Ca\\Ca\end{cases} + Cl,Cl = Cl,Ca + O\begin{cases}Cl\\Ca\end{cases}$$

Si, au lieu de chaux, on emploie une dissolution étendue de potasse ou de soude, la liqueur prend le nom d'*eau de javelle*. Elle est employée pour enlever les taches d'encre d'écriture.

§ 764. *Propriétés*. — Les sels de chlore sont incolores, ils ont une odeur qui rappelle celle du chlore ; ils décolorent la solution d'indigo dans l'oxyde de sulfuryle. Ces sels se décomposent très-facilement, ils abandonnent de l'oxygène ; c'est à cette propriété qu'ils doivent de blanchir les matières organiques colorées. Lorsqu'on fait bouillir leur solution dans l'eau, ils se décomposent en chlorures et sels de chloryle :

$$3O\begin{cases}Cl\\M\end{cases} + 3O\begin{cases}Cl\\M\end{cases} = 4Cl,M + 2O\begin{cases}ClO^2\\M\end{cases}$$

Les oxydes négatifs, même les plus faibles comme l'anhydride de carbonyle, éliminent l'oxyde de chlore des sels de chlore ; mais s'il y a un excès d'oxyde négatif, ou bien si celui-ci est énergique, l'oxyde de chlore

est décomposé et on obtient de l'eau et du chlore. Les chlorures négatifs se comportent comme les oxydes négatifs :

$$O\begin{cases}Cl\\H\end{cases} + Cl,H = O\begin{cases}H\\H\end{cases} + Cl,Cl$$

chlorure d'hydrogène.

§ 765. *Préparation.* — Nous venons de voir comment on prépare les sels de chlore à radical basique putassium, sodium et calcium. Les autres s'obtiennent par double décomposition.

§ 766. *Caractères distinctifs.* — En présence des oxydes négatifs, la solution des sels do chloro se colore en jaune et dégage une odeur d'oxyde de chlore ; si c'est un oxyde négatif énergique, il se dégage du chlore.

L'oxyde de nitryle et d'argent produit dans la solution de ces sels un précipité blanc de chlorure d'argent qui noircit par un excès de précipitant, et qui redevient blanc par l'oxyde de nitryle.

Les sels de plomb prodnisent dans leur solution un précipité brun d'oxyde de plombyle.

Les sels de chlore décomposent les brômures, iodures et sulfures alcalins ; le brôme, l'iode et le soufre sont mis en liberté.

Usages. — On emploie le chlorure de chaux comme désinfectant et décolorant. On se sert de l'eau de javelle pour enlever les taches d'encre.

2°. — GROUPE BROMIQUE.

§ 767. On ne connait qu'un senl genre de sels appartenant à ce groupe, ils correspondent aux sels de chloryle, ce sont :

Les *sels de brômyle.*

SELS DE BRÔMYLE.

§ 768. *Synonymie.* — *Brômates.*

Ils dérivent de l'oxyde de brômyle en remplaçant l'hydrogène basique par un radical de base. Ces sels ont des propriétés analogues aux sels de chloryle, mais ils sont moins solubles. Les sels de brômyle à radical basique argent ot mercurosum sont insolubles.

La chaleur décompose les sels de brômyle à radical basique alcalin, en donnant un brômure et de l'oxygène.

L'anhydride do sulfuryle concentré les décompose aussi, et il se produit de l'anhydride de bisulfuryle, de l'eau et du brôme.

L'anhydride de bisulfuryle et le sulfure d'hydrogène réduisent leur solution. On prépare les sels do brômylo à radical basique potassium ou sodium en faisant digérer du brôme dans une dissolution concentrée de potasse ou de soude, le sel se précipite.

Digitized by Google

3°. — GROUPE IODIQUE.

§ 769. — Le groupe iodique contient deux genres de sels bien connus, ce sont :

a. Les *sels de periodyle.*
b. Les *sels d'iodyle.*

a. — SELS DE PERIODYLE.

§ 770. *Synonymie. — Periodates.*
Les sels de periodyle dérivent de l'oxyde do periodyle en remplaçant l'hydrogène basique par un radical de base. Leur formule est donc :

$$O\begin{cases}IoO^3\\M\end{cases}$$

Ils se comportent comme les sels d'iodyle. A la chaleur rouge, ils se décomposent en iodure métallique et oxygène. Ils se distinguent de ces derniers par le peu de solubilité de l'oxyde de periodyle et de sodium et de l'oxyde de periodyle et d'argent.

b. — SELS D'IODYLE.

§ 771. *Synonymie. — Iodates.*
Ces sels dérivent de oxyde d'iodyle en substituant à l'hydrogène basique un radical positif.
Ils ont des propriétés analogues aux sels de chloryle et aux sels de brômyle.
Les sels d'iodyle à radical positif alcalin sont seuls un peu solubles,
Ces sels sont décomposés par la chaleur d'abord en sels de periodyle, puis en iodure et oxygène si la température est plus élevée.
Ils sont aussi décomposés par l'oxyde de sulfuryle concentré en eau et iode et il se forme de l'anhydride de bisulfuryle.
Leur solution est également réduite par l'anhydride de bisulfuryle et le sulfure d'hydrogène.
On prépare l'oxyde d'iodyle et de potassium ou de sodium en dissolvant de l'iode dans une dissolution concentrée de potasse ou de soude.

II. — *OXYDES INTERMÉDIAIRES BIATOMIQUES.*

§ 772. Ces sels sont les plus nombreux, nous les divisons en quatre séries correspondant aux quatres séries d'oxydes négatifs bibasiques, savoir :

Digitized by Google

A. — La *série sulfurique.*
B. — La *série carbonique.*
C. — La *série chrômique.*
D. — La *série stannique.*

A. — SÉRIE SULFURIQUE.

§ 773. La série sulfurique comprend trois groupes d'oxydes intermédiaires qui correspondent aux groupes de la série sulfurique des oxydes négatifs bibasiques, ce sont :

1°. Le *groupe sulfurique.*
2°. Le *groupe sélénique.*
3°. Le *groupe tellurique.*

1°. GROUPE SULFURIQUE.

§ 774. Nous rangeons dans ce groupe quatre genres de sels bien connus, savoir :

a. — Les sels de bisulfuryle.
b. — Les sels de sulfuryle.
c. — Les sels d'oxy-sulfure de sulfuryle.
d. — Les sels de dithionyle.

a. — SELS DE BISULFURYLE.

§ 775. *Synonymie.* — *Sulfites.*

Les sels de bisulfuryle dérivent de l'oxyde de bisulfuryle en substituant à l'hydrogène basique un radical de base.

On connait des sels de bisulfuryle neutres et acides, qui ont pour formules :

Sels de bisulfuryle neutres : $O^2\left\{\begin{matrix}SO\\M^2\end{matrix}\right.$ ou $O^2\left\{\begin{matrix}SO\\M^4\end{matrix}\right.$

Sels de bisulfuryle acides : $O^2\left\{\begin{matrix}SO\\M\\H\end{matrix}\right.$

L'oxyde de bisulfuryle ne peut pas faire la double décomposition avec les bases au maximum d'oxydation, car elles lui abandonnent de l'oxygène pour le transformer en oxyde de sulfuryle, et on obtient un sel de sulfuryle. Exemple :

$$O^2\left\{\begin{matrix}SO\\H^2\end{matrix}\right. + O^3\left\{\begin{matrix}Fe^2\\Fe^2\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Fe^2\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}Fe\\H\end{matrix}\right.$$

§ 776. *Action de la chaleur.* — Tous les sels de bisulfuryle sont décomposés par la chaleur, et si le radical positif est un métal positif des deux premières séries, on obtient un sel de sulfuryle et un sulfure :

$$2\,O^2\begin{cases}SO\\K^2\end{cases} + 2O^2\begin{cases}SO\\K^2\end{cases} = 3\,O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases} + S\begin{cases}K\\K\end{cases}$$

Les autres donnent : de l'anhydride de bisulfuryle et l'oxyde positif ou le métal et de l'oxygène, parce que le sel de sulfuryle est lui-même décomposé.

§ 777. *Action de l'oxygène.* — Les sels de bisulfuryle solubles se transforment en sels de sulfuryle au contact de l'air ; les autres ne subissent cette transformation que très-lentement.

§ 778. *Action du chlore.* — Le chlore transforme les sels de bisulfuryle solubles en sels de sulfuryle, le chlore décompose l'eau et c'est l'oxygène mis en liberté qui agit sur le sel.

Tous les corps oxydants leur font subir cette transformation.

L'hydrogène et le carbone agissent sur les sels de bisulfuryle de la même manière que sur les sels de sulfuryle.

§ 779. *Action de l'eau.* — Les sels de bisulfuryle neutres ayant pour radical positif le potassium, le sodium, le lithium et l'ammonium sont seuls solubles dans l'eau.

§ 780. *Préparation.* — On prépare les sels de bisulfuryle solubles en faisant passer un courant d'anhydride de bisulfuryle dans une dissolution d'un oxyde positif ou d'un sel de carbonyle. Les autres s'obtiennent par double décomposition.

§ 781. *Caractères distinctifs.* — Placés sur la langue, les sels de bisulfuryle dégagent de l'anhydride de bisulfuryle reconnaissable à l'odeur. Traités par un oxyde négatif, ils dégagent de l'anhydride de bisulfuryle sans former de dépôt de soufre.

b. — SELS DE SULFURYLE.

§ 782. *Synonymie. Sulfates.*

Composition. — Les sels de sulfuryle dérivent de l'oxyde de sulfuryle en substituant à l'hydrogène basique un radical de base. Il existe des sels de sulfuryle neutres, des sels de sulfuryle acides et des sels de sulfuryle basiques dont les formules sont :

Sels de sulfuryle neutres : $O^2\begin{cases}SO^2\\M^2\end{cases}$ ou $O^2\begin{cases}SO^2\\M^4\end{cases}$ ou $O^2\begin{cases}SO^2\\4/3\,M\end{cases}$

Sels de sulfuryle acides : $O^2\begin{cases}SO^2\\M\\H\end{cases}$

Digitized by Google

Sels de sulfuryle basiques : $O^5\begin{cases}2SO^2\\M^6\end{cases}$ ou $O^4\begin{cases}SO^2\\M^6\end{cases}$ ou $O^7\begin{cases}SO^2\\M^{12}\end{cases}$

Les sels de sulfuryle, qui ont pour radical de base un métal positif d'une des deux premières séries, peuvent faire la double décomposition avec les autres pour former des sels de sulfuryle doubles, c'est-à-dire que l'hydrogène basique est remplacé à la fois par deux radicaux de bases différentes. Tel est l'alun ou oxyde de sulfuryle double de potassium et d'aluminicum $O^2\begin{cases}SO^2\\K\\{}_{2/3}Al\end{cases}$.

§ 783. *Action de la chaleur.* — Tous les sels de sulfuryle, à l'exception de ceux qui ont pour radical de base un métal positif des deux premières séries et le plomb, sont décomposés par la chaleur.

Les sels de sulfuryle des métaux positifs de la quatrième série exigent une température élevée pour se décomposer, et alors on obtient : de l'oxygène, de l'anhydride de bisulfuryle et un oxyde positif. Dans une première double décomposition, l'oxydo do sulfuryle et l'oxyde positif se séparent :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\M^2\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\M^2\end{cases} = 2O\begin{cases}M\\M\end{cases} + 2O,SO^2$$

Mais l'oxyde de sulfuryle se dédouble, par la chaleur, en oxygène et anhydride de bisulfurylo :

$$O,SO^2 + O,SO^2 = 2O,SO + O,O$$

Si l'oxydo positif est au minimum d'oxydation, il s'emparera do l'oxygène et son radical basique prendra un équivalent plus fort en hydrogène.

Si le radical basique du sel appartient à une base faible, $\left(O^3\begin{cases}M^2\\M^2\end{cases}\right)$ comme le sont les oxydes positifs triatomiques, on obtiendra : l'oxyde positif et de l'oxyde de sulfuryle parce que la décomposition a lieu à une température trop peu élevée pour décomposer ce dernier. (Exemple au § 389.)

Les sels de sulfuryle des métaux des trois dernières séries sont aussi décomposés à une température peu élevée, et donnent par conséquent de l'oxyde de sulfuryle et un oxyde positif ou l'oxygène et le métal si l'oxyde positif est réduit par le feu.

§ 785. *Action du soufre et du chlore.* — Ces deux corps n'agissent que sur les sels de sulfuryle qui sont décomposés par la chaleur, alors ils exercent leur action sur l'oxyde de sulfuryle et l'oxyde positif séparément. Ainsi, avec le soufre, on obtiendra : de l'anhydride de bisulfuryle,

Digitized by Google

l'oxyde positif si le radical basique est un métal de la troisième série, un sulfure s'il appartient à l'une des quatre dernières séries dont les oxydes sont décomposés par le soufre.

§ 786. *Action du carbone et de l'hydrogène.* — Ces deux corps décomposent tous les sels de sulfuryle à l'aide de la chaleur, en donnant des produits différents :

Si le radical basique est un métal positif des deux premières séries, on obtiendra : du carbonyle ou de l'eau, et un sulfure mélangé de sel de carbonyle:

$$5\,O^2\begin{cases}SO^2\\M^2\end{cases} + 6\,C,C = 4\,O^2\begin{cases}CO\\M^2\end{cases} + \frac{S\begin{cases}MS^2\\MS^2\end{cases}}{4\,CO,CO}$$

Sel de carbonyle. — Sulfure plus carbonyle.

Si le radical basique appartient à une autre série, le sel de sulfuryle est décomposé par la chaleur en présence du carbone, alors le carbone et l'hydrogène agissent sur l'oxyde de sulfuryle et l'oxyde positif séparément, (§ 365 et 513). Ainsi avec les sels de sulfuryle dont le radical basique est un métal positif de la troisième série et le magnésium dont les oxydes ne sont pas réduits par le carbone, on obtiendra : de l'anhydride de carbonyle ou du carbonyle ou de l'eau, l'oxyde positif et de l'anhydride de bisulfuryle.

Avec les sels de sulfuryle des métaux positifs des autres séries, suivant les quantités et la température on obtiendra: de l'anhydride de bisulfuryle, de l'anhydride de carbonyle ou du carbonyle ou de l'eau, un oxyde positif ou un sulfure et du sulfure de sulfo-carbonyle, ou bien le métal.

§ 787. *Action de l'eau.*— Tous les sels de sulfuryle sont solubles dans l'eau ; il faut en excepter ceux qui ont pour radical de base le baryum, le plomb, l'antimoine, le bismuth et le radical mercurosum qui sont insolubles ; et ceux qui pour radical de base, le strontium, le calcium et l'argent qui sont peu solubles.

§ 788. *Action des métaux positifs.*— Le potassium et le sodium décomposent tous les sels de sulfuryle, les métaux positifs de la quatrième et de la cinquième série décomposent les sels de sulfuryle à la chaleur rouge.

§ 789. *Etat naturel.*— On rencontre un grand nombre de sels de sulfuryle dans la nature ; les plus répandus sont les sels de sulfuryle de calcium, de baryum, d'aluminicum, de magnésium, de cuivre, de plomb et l'alun.

Préparation.— On prépare les sels de sulfuryle par plusieurs procédés:

1°. Par l'action de l'oxydo de sulfuryle étendu sur un métal positif; tel est celui de zinc.

2°. Par l'action de l'oxyde de sulfuryle concentré sur le métal. Tels sont : les sels de sulfuryle d'antimoino et d'étain.

3°. Par l'action de l'oxyde de sulfuryle sur un oxyde ou un sel de carbonyle.

4°. Par double décomposition de deux sels suivant les lois de Bertholet.

§ 790. *Caractères distinctifs.*— Lorsqu'on chauffo un sel de sulfuryle avec du charbon et de l'oxyde de carbonyle et de potassium, il se forme du sulfuro de potassium, lequel, étant projeté dans de l'eau acidulée, donne un dégagement de sulfure d'hydrogène.

Les sels do sulfurylo solubles, étant traités par un sel de baryum, donnent un précipité blanc d'oxyde de sulfuryle et de baryum insoluble dans les oxydes négatifs. S'ils sont insolubles, on les dissout dans le chlorure d'hydrogène; ou bien on les fait bouillir avec de l'oxyde de carbonyle et de potassium, on filtre et on y ajoute du chlorure d'hydrogène, puis on y verse le sol de baryum.

Fortement chauffés dans la flamme intérieure du chalumeau, avec l'oxyde de carbonyle et de sodium sur le charbon, les sels do sulfuryle donnent du sulfure de sodium qui noircit l'argent poli humecté d'eau, et dégage du sulfure d'hydrogène par les acides.

Calcinés avec le charbon, ils donnent un sulfure ou de l'anhydride do bisulfuryle.

L'oxyde d'acétyle ot de plomb produit, dans la solution des sels de sulfuryle, un précipité blanc d'oxydo de sulfurylo et de plomb, peu soluble dans l'oxyde de nitryle dilué, soluble dans le chlorure d'hydrogène bouillant en se transformant en chlorure.

C. — SELS D'OXY-SULFURE DE SULFURYLE.

§ 791. *Synonymie.* — Hyposulfites.

Les sels d'oxy-sulfure de sulfuryle dérivent de l'oxyde d'oxy-sulfure de sulfuryle, en remplaçant l'hydrogène basique par un radical de base. On ne connait que des sels d'oxy-sulfure de sulfuryle neutres qui ont pour formules :

$$\begin{matrix} O \\ S \end{matrix} \Big\{ \begin{matrix} SO^2 \\ M^2 \end{matrix}$$

Tous ces sels sont décomposés par la chaleur en sels de sulfuryle et sulfure.

Ils sont tous solubles dans l'eau.

Lorsqu'on traite ces sels par le chlorure d'hydrogène ou un oxyde négatif, ils sont décomposés; l'oxyde d'oxy-sulfure de sulfuryle, qui est

Digitized by Google

d'abord éliminé, se dédouble en anhydride de bisulfurylo et en soufre qui se dépose. C'est en cela qu'ils diffèrent des autres sels du groupe sulfurique qui, dans ces circonstances, ne donnent pas de dépôt de soufre.

Les sels d'oxy-sulfure de sulfuryle dissolvent les chlorure, brômure et iodure d'argent, c'est ce qui fait employer celui de sodium en photographie il se produit un sel d'oxy-sulfure de sulfuryle double de sodium et d'argent soluble $\begin{matrix} O \\ S \end{matrix}\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ Na \\ Ag \end{matrix}\right.$.

Avec l'oxyde de nitryle et d'argent, ces sels donnent un précipité blanc qui devient tout à fait noir, il se produit alors du sulfure d'argent.

Lorsqu'on les traite avec l'oxyde de carbonyle et de potassium, ils se comportent comme les sels de sulfurylo.

Nous avons vu, en parlant do l'oxyde d'oxy-sulfure de sulfurylo (§ 398), comment on préparait ces sels.

d. — SELS DE DITHIONYLE.

§ 792. *Synonymie.* — Hyposulfates.

Ils dérivent de l'oxyde de dithionyle, en substituant à l'hydrogène basique un radical de base. On ne connaît que des sels de dithionyle neutres qui ont pour formules :

$$O^2\left\{\begin{matrix} S^2O^4 \\ M^2 \end{matrix}\right. \quad \text{ou} \quad O^2\left\{\begin{matrix} S^2O^4 \\ 4/3M \end{matrix}\right.$$

Ils sont tous décomposés par la chaleur, et si le radical basique du sel est un métal des deux premières séries, on obtient de l'anhydride de bisulfuryle et un sel de sulfuryle :

$$O^2\left\{\begin{matrix} S^2O^4 \\ M^2 \end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix} S^2O^4 \\ M^2 \end{matrix}\right. = 2O,SO + 2O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ M^2 \end{matrix}\right.$$

Les sels de dithionyle sont solubles dans l'eau.

L'oxyde de sulfuryle les décompose à chaud, et on obtient un sel de sulfuryle et de l'anhydride de bisulfuryle :

$$2O^2\left\{\begin{matrix} S^2O^4 \\ M^2 \end{matrix}\right. + 2O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. = 2O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ M^2 \end{matrix}\right. + \frac{(4\,O,SO + O,O)}{2O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.}$$

L'oxyde de nitryle et le chlore les transforment en sels de sulfurylo par l'oxygène qu'ils mettent en liberté.

On obtient l'oxyde de dithionyle et de manganosum en faisant passer un courant d'anhydride de bisulfurylo dans de l'eau tenant en suspension du manganyle (§ 403). Les autres s'obtiennent par double décomposition.

Digitized by Google

Les sels de dithionyle ne sont pas précipités par les sels de baryum.

L'oxyde de sulfuryle les décompose à chaud. L'oxyde de dithionyle mis en liberté est dédoublé en anhydride de bisulfuryle qui se dégage.

Lorsqu'on les traite par de l'oxyde de carbonyle et de potassium et du charbon, ils donnent du sulfure de potassium qui, projeté dans l'eau acidulée, produit un dégagement de sulfure d'hydrogène.

e. — SELS DE TRI-THIONYLE, DE TÊTRA-THIONYLE ET DE PENTA-THIONYLE.

§ 793. Nous avons parlé de ces sels au § 404; ils sont du reste très-peu connus.

GROUPE SÉLÉNIQUE ET GROUPE TELLURIQUE.

§ 794. Ce groupe renferme des sels analogues à ceux du groupe sulfurique et qui sont :

Groupe sélénique { *a*. — Sels de bisélényle. *b*. — Sels de sélényle.

Groupe tellurique { *c*. — Sels de bitelluryle. *d*. — Sels de telluryle.

a. — SELS DE BISÉLÉNYLE.

§ 795. *Synonymie*. — Sélénites.

Ces sels sont formés en remplaçant, dans l'oxyde de bisélényle, l'hydrogène basique par un radical de base. Les sels neutres ainsi obtenus ont pour formule :

$$O^2\begin{cases}SeO\\M^2\end{cases}$$

Il existe des sels de bisélényle acides qui ont pour formules :

$$O^2\begin{cases}SeO\\M\\H\end{cases} \quad \text{et} \quad O^4\begin{cases}2\,SeO\\M\\H^3\end{cases}$$

On ne connait pas de sels basiques.

Ces sels sont décomposés par la chaleur, ils dégagent de l'oxyde de bisélényle reconnaissable à l'odeur. Traités par l'anhydride de bisulfuryle, ils déposent du sélénium, qui possède une couleur rouge brique si l'on opère à froid, et une couleur d'un gris noir si l'on fait bouillir la liqueur. Lorsqu'on les mêle avec du chlorure d'hydrogène, ils donnent, avec le gaz sulfure d'hydrogène, un précipité jaune, qui se rassemble à une douce chaleur, et qui devient rouge par la dessication.

Digitized by Google

b. — SELS DE SÉLÉNYLE.

§ 796. *Synonymie.* — *Séléniates.*

Ces sels correspondent aux sels de sulfuryle, avec lesquels ils sont isomorphes. On ne connait que des sels neutres qui ont pour formule :

$$O^2\begin{cases}SeO^2\\M^2\end{cases}$$

Ils se comportent tout-à-fait comme les sels de sulfuryle. On les en distingue par les caractères suivants :

Au chalumeau, ils répandent l'odeur d'oxyde de bisélényle.

Projetés sur des charbons ardents, ils détonent en répandant l'odeur de sélénium et en laissant des séléniures.

Lorsqu'on les fait bouillir avec du chlorure d'hydrogène, ils dégagent du chlore, ils décolorent l'indigo et dissolvent l'or ; ils se transforment alors en sels de bisélényle.

c. — SELS DE BITELLURYLE.

§ 797. *Synonymie.* — *Tellurites.*

Les sels de bitelluryle dérivent de l'oxyde de bitelluryle en remplaçant l'hydrogène basique par un radical de base. Les sels de bitelluryle neutres ont donc pour formule :

$$O^2\begin{cases}TeO\\M^2\end{cases}$$

On connait aussi des sels acides qui ont pour formules :

$$O^2\begin{cases}TeO\\M\\H\end{cases} \quad \text{et} \quad O^4\begin{cases}2TeO\\M\\H^3\end{cases}$$

Les sels de bitelluryle neutres ne cristallisent pas par voie humide, mais par la fusion et le refroidissement ils donnent de beaux cristaux.

Les sels de bitelluryle acides cristallisent par la dissolution et l'évaporation.

Les sels de bitelluryle alcalins sont solubles et possèdent une saveur métallique. Tous les autres sont insolubles ou très-peu solubles.

Projetés sur des charbons ardents, les sels de bitelluryle sont réduits en tellurures, en s'entourant d'une belle flamme verte.

Ils se dissolvent dans le chlorure d'hydrogène concentré, la dissolution est jaune et ne répand pas l'odeur de chlore par la chaleur, elle n'est pas troublée par l'eau à moins qu'elle ne renferme un excès de chlorure d'hydrogène.

Digitized by Google

d. — SELS DE TELLURYLE.

§ 798. *Synonymie.* — *Tellurates.*

Ces sels sont analogues aux sels de sulfuryle et aux sels de sélényle. Les sels neutres ont pour formule :

$$O^2\begin{cases}TeO^2\\M^2\end{cases}$$

On connaît des sels acides et des sels basiques qui ont pour formules :

$$\text{Sels acides.}\;\ldots\ldots\; O^2\begin{cases}TeO^2\\M\\H\end{cases} \quad \text{et} \quad O^4\begin{cases}2\,TeO^2\\M\\H^3\end{cases}$$

$$\text{Sels basiques.}\;\ldots\; O^5\begin{cases}2\,TeO^2\\K^6\end{cases} \quad \text{et} \quad O^4\begin{cases}TeO^2\\K^6\end{cases}$$

Les sels de telluryle alcalins sont solubles dans l'eau et possèdent une saveur alcaline, métallique. Tous les autres sont insolubles ou très-peu solubles.

Ils sont réduits sur le charbon avec déflagration, et transformés en tellurures.

Chauffés seuls, ils se fondent, deviennent jaunes ou bruns, ils dégagent de l'oxygène et se transforment en sels de bitelluryle.

Le chlorure de baryum produit, dans leur solution, un précipité qui se dépose difficilement et qui se dissout dans l'oxyde de nitryle et dans le chlorure d'hydrogène.

Les sels de telluryle se dissolvent dans le chlorure d'hydrogène concentré, mais ils se distinguent des sels de bitelluryle, en ce que cette dissolution est incolore, qu'elle n'est pas troublée par l'eau et que, par la chaleur, elle jaunit en répandant l'odeur de chlore, alors l'eau la trouble à moins qu'elle ne renferme un excès de chlorure d'hydrogène. Lorsqu'on mêle cette dissolution avec un sel de bisulfuryle et qu'on la chauffe, elle noircit et laisse déposer du tellure.

B. — SÉRIE CARBONIQUE.

§ 799. La série carbonique ne renferme qu'un groupe d'oxydes intermédiaires qui est :

Le *groupe carbonique*.

GROUPE CARBONIQUE.

§ 800. Le groupe carbonique comprend un genre de sels très-importants les *sels de carbonyle* et qui sont formés par l'oxyde de carbonyle.

Digitized by Google

SELS DE CARBONYLE.

§ 801. *Synonymie.* — *Carbonates.*

Les sels de carbonyles dérivent de l'oxyde de carbonyle en remplaçant l'hydrogène basique par un radical de base.

A une haute température, l'oxyde de carbonyle ne fait la double décomposition qu'avec les oxydes de potassium, de sodium et de lithium. Mais à une basse température, ou mieux par voie humide, l'oxyde de carbonyle fait la double décomposition avec tous les oxydes positifs excepté avec les oxydes triatomiques $O^3\left\{\begin{matrix}M^3\\M^{2\prime}\end{matrix}\right.$.

Les sels de carbonyles neutres ont pour formule :

$$O^2\left\{\begin{matrix}CO\\M^2\end{matrix}\right.$$

On connaît des sels de carbonyles acides dont les formules sont :

$$O^6\left\{\begin{matrix}3\,CO\\M^4\\H^2\end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad O^2\left\{\begin{matrix}CO\\M\\H\end{matrix}\right.$$

Il existe aussi des sels de carbonyle basiques qui ont pour formules :

$$O^3\left\{\begin{matrix}CO\\M^4\end{matrix}\right. \quad \text{ou} \quad O^5\left\{\begin{matrix}CO\\M^8\end{matrix}\right.$$

Enfin on connaît des sels de carbonyle doubles que l'on obtient en remplaçant l'hydrogène basique de l'oxyde de carbonyle par deux radicaux positifs différents. Tels sont :

L'oxyde de carbonyle, de baryum et de calcium : $O^3\left\{\begin{matrix}CO\\Ba\\Ca\end{matrix}\right.$

L'oxyde de carbonyle, de sodium et de calcium : $O^3\left\{\begin{matrix}CO\\Na\\Ca\end{matrix}\right.$

§ 802. *Action de la chaleur.* — L'anhydride de carbonyle étant volatil, il est facilement éliminé des sels de carbonyle, aussi tous les sels de carbonyle sont-ils décomposés par le feu en anhydride de carbonyle qui se dégage et en oxyde positif, ou le métal et l'oxygène si le radical positif appartient à la 7e série des métaux positifs. Trois sels de carbonyle seulement ne sont pas décomposés par la chaleur, ce sont ceux qui ont pour radical basique, le potassium, le sodium et le lithium.

Si l'oxyde positif peut passer à un degré supérieur d'oxydation, il absorbera de l'oxygène à l'anhydride de carbonyle en le transformant en

carbonyle, et son radical basique prendra un équivalent plus fort en hydrogène.

§ 803. *Action des métaux négatifs.* — Les sels de carbonyle se comportent avec les métaux négatifs de la même manière que les oxydes positifs ; l'anhydride de carbonyle se dégage. Mais si le corps réagissant a beaucoup d'affinité pour l'oxygène, il agira en même temps sur l'oxyde positif et sur l'anhydride de carbonyle qu'il transforme en carbonyle ; c'est ainsi qu'agiront : le phosphore, l'arsenic, le bore, le silicium, l'hydrogène et le carbone. Exemples :

$$2\,O^2\begin{cases}CO\\K^2\end{cases} + 2\,H,H = 4\,O\begin{cases}K\\H\end{cases} + CO,CO$$

Oxyde de carbonyle et de potassium. — Carbonyle

$$2\,O^2\begin{cases}CO\\Ca^2\end{cases} + C,C = 2\,O\begin{cases}Ca\\Ca\end{cases} + 2\,CO,CO$$

Oxyde de carbonyle et de calcium.

Si l'oxyde positif est réductible par un de ces métaux négatifs, il le sera également.

En présence de l'eau, le chlore et le soufre agissent sur les sels de carbonyle comme sur les oxydes positifs, l'anhydride de carbonyle se dégage :

$$6\,O^2\begin{cases}CO\\K^2\end{cases} + 6\,Cl,Cl = 10\,Cl,K + \frac{2\,O\begin{cases}ClO^2\\K\end{cases}}{6\,O,CO}$$

Oxyde de carbonyle et de potassium. — Chlorure de potassium. — Oxyde de chloryle et de potassium, plus anhydride de carbonyle

§ 804. *Action de l'eau.* — Les sels de carbonyle neutres, qui ont pour radical de base un métal positif de la première série, sont seuls solubles dans l'eau. Les autres sont insolubles, mais les sels de carbonyle acides sont tous solubles.

Si l'on fait passer de la vapeur d'eau sur un sel de carbonyle chauffé au rouge, il se produit une double décomposition, l'anhydride de carbonyle se dégage et on obtient un oxyde positif hydraté :

$$O^2\begin{cases}CO\\M^2\end{cases} + 2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} = O^2\begin{cases}CO\\H^2\end{cases} + 2\,O\begin{cases}M\\H\end{cases}$$

§ 805. *Etat naturel.* — On trouve dans la nature un grand nombre de sels de carbonyle ; tels sont ceux qui ont pour radical de base les radi-

Digitized by Google

caux : potassium, sodium, calcium, ferrosum, manganosum, baryum, cupricum, plomb, zinc, étain, magnésium.

§ 806. *Préparation.* — On prépare les sels de carbonyle, de potassium et de sodium par l'incinération des plantes. Les autres s'obtiennent par double décomposition.

§ 807. *Caractères distinctifs.* — Les sels de carbonyle font la double décomposition avec les oxydes négatifs, en échangeant le radical carbonyle contre le radical de l'oxyde négatif, et l'anhydride de carbonyle se dégage avec effervescence. Pour s'assurer si le gaz qui se dégage est de l'anhydride de carbonyle, on le fait arriver dans un lait de chaux, il y produit un précipité blanc d'oxyde de carbonyle et de calcium. Pour faire cet essai, on se sert d'un petit vase A (fig. 1) bouché à l'émeri, dans lequel on place la substance et un oxyde négatif ou du chlorure d'hydrogène, l'anhydride de carbonyle se dégage par le tube *t*, qui l'amène dans un vase B contenant un lait de chaux. On doit employer un excès d'acide, parce que, s'il n'est pas en quantité suffisante, on n'arrive à former qu'un sel de carbonyle acide sans dégagement de gaz anhydride de carbonyle; c'est ce qui arrive surtout avec les sels de carbonyle alcalins.

Les chlorures de calcium et de baryum précipitent en blanc les sels de carbonyle solubles; les sels de carbonyle acides n'en sont précipités que par l'ébullition.

C. — SÉRIE CHROMIQUE.

§ 808. La série chrômique comprend six groupes d'oxydes intermédiaires qui sont :

1°. Le *groupe chrômique*.
2°. Le *groupe vanadique*.
3°. Le *groupe molybdique*.
4°. Le *groupe tungstique*.
5°. Le *groupe manganique*.
6°. Le *groupe ferrique*.

1°. — GROUPE CHROMIQUE.

§ 809. Nous rangeons dans le groupe chrômique deux genres de sels correspondant aux oxydes négatifs du groupe chrômique :

a. — Les sels de chrômyle.
b. — Les sels de perchrômyle.

Les premiers seuls sont bien connus.

a. — SELS DE CHRÔMYLE.

§ 810. Les sels de chrômyle dérivent de l'oxyde de chrômyle, en remplaçant l'hydrogène basique par un radical de base.

Les sels de chrômyle neutres ont pour formule : $O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\M^2\end{cases}$

On connaît des sels de chrômyle acides qui ont pour formule : $O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\M\\H\end{cases}$

§ 811. *Propriétés.* — Les sels de chrômyle dont le radical basique est un métal de la première série, n'éprouvent aucune altération de la part du feu. Mais tous les autres sont décomposés par la chaleur, et on obtient un oxyde positif, de l'oxyde de chrômicum et de l'oxygène. Le sel se dédouble d'abord en oxyde positif et oxyde de chrômyle, qui est lui-même dédoublé en anhydride de chrômicum et oxygène :

$$2\,O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\M^2\end{cases} + 2\,O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\M^2\end{cases} = 4\,O\begin{cases}M\\M\end{cases} + \frac{2\,O^3\begin{cases}Cr^2\\Cr^2\end{cases}}{5O,O}$$

Si l'oxyde positif peut prendre de l'oxygène, il le fera.

Les corps avides d'oxygène, tels que le soufre, le charbon, décomposent tous les sels de chrômyle ; le sel éprouve d'abord la décomposition mentionnée plus haut, et l'oxygène se porte sur le corps réagissant. Avec le soufre, il se formera de l'oxyde de sulfuryle, qui donnera lieu à un sel de sulfuryle; avec le charbon il se produira de l'anhydride de carbonyle.

Les sels de chrômyle qui ont pour radical basique un métal positif de la première série, le strontium, le calcium et le magnésium, sont solubles dans l'eau; tous les autres y sont insolubles.

Ces sels ont un pouvoir colorant très-énergique, une goutte suffit pour teindre en jaune une grande quantité d'eau.

Ils sont décomposés par le chlorure d'hydrogène avec dégagement de chlore :

$$2\,O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\M^2\end{cases} + 16\,Cl,H = \frac{4\,Cl,M}{8\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}} + \frac{2\,Cl^3,Cr^2}{3\,Cl,Cl}$$

Chlorure plus eau. — Chlorure de chrômicum plus chlore.

Les sels de chrômyle solubles sont décomposés par l'anhydride de bisulfuryle, le sulfure d'hydrogène, l'alcool et un grand nombre de matières organiques, et on obtient de l'oxyde de chrômicum.

Digitized by Google

Les sels de chrômyle solubles donnent, avec les sels de plomb et de bismuth un précipité jaune soluble dans la potasse, avec les sels de mercure un précipité rouge brique, avec les sels d'argent un précipité rouge foncé soluble dans l'oxyde de nitryle et l'ammoniaque.

Les sels de chrômyle neutres sont jaunes, les sels de chrômyle acides sont rouges.

Au chalumeau, dans la flamme intérieure, avec le borax ou le sel de phosphore, les sels de chrômyle donnent des perles vertes.

Fondus avec de l'oxyde de carbonyle et de sodium et du nitre, tous les sels de chrômyle insolubles deviennent solubles dans l'eau, parce qu'il se produit alors un sel de chrômyle alcalin. Les acides transforment les sels chrômyle neutres jaunes en sels acides rouges.

Le sulfure d'hydrogène produit dans les solutions neutres de ces sels un précipité gris-verdâtre d'oxyde de chrômicum ; si la liqueur est acide, il se précipite du soufre et il reste un sel vert de chrôme en solution.

Le chlorure d'hydrogène mêlé d'alcool, l'anhydride de bisulfuryle, l'acide tartrique, etc., réduisent les sels de chrômyle et les convertissent en sels verts.

Le chlorure de baryum produit dans la solution de ces sels un précipité blanc-jaunâtre d'oxyde de chrômyle et de baryum soluble dans le chlorure d'hydrogène et l'oxyde de nitryle.

Lorsqu'on chauffe, dans un vase en métal, un mélange de sels de chrômyle, d'un chlorure et d'oxyde de sulfuryle concentré, il se dégage un gaz rouge, fumant à l'air, soluble dans l'eau à laquelle il communique une teinte jaune ou rouge, et qui peut être condensé en un liquide orange.

2°. GROUPE VANADIQUE.

§ 812. Le groupe vanadique comprend deux genres de sels :

a. — Les *sels de vanadyle.*

b. — Les *sels de vanadicum.*

a. — SELS DE VANADYLE.

§ 813. *Synonymie.* — Vanadates.

Les sels de vanadyle dérivent de l'oxyde de vanadyle, en substituant à l'hydrogène basique un radical de base. Les sels de vanadyle neutres ont pour formule :

$$O^2\left\{\begin{matrix}Vd^2O^2\\M^2\end{matrix}\right.$$

Il existe des sels acides qui ont pour formule : $O^2\begin{cases}Vd^2O^2\\ M\\ H\end{cases}$.

On ne connait bien que les sels de vanadyle qui ont un métal alcalin pour radical de base ; ils sont solubles dans l'eau et peuvent cristalliser. On connait aussi des sels dont le radical basique est formé par le radical vanadicum, et qui se forment par l'action de l'air sur les oxydes de vanadicum hydratés, ou bien en chauffant un mélange d'oxyde de vanadicum avec de l'oxyde de vanadyle, ou enfin en mêlant des dissolutions de sel acide de vanadyle et de potassium et d'un sel neutre à radical négatif vanadicum. Ils ont pour formules :

$$O^2\begin{cases}Vd^2O^2\\ Vd\end{cases} \quad \text{ou} \quad O^3\begin{cases}2\,Vd^2O^2\\ Vd\end{cases}$$

Leur dissolution est verte, mais par leur contact prolongé avec l'air ou par les acides, elles deviennent jaune-verdâtres, puis jaune-orangé.

Les sels de vanadyle sont indécomposés par la chaleur rouge.

Le tannin colore leur solution en bleu foncé.

Le chlorure de baryum produit, dans la solution des sels de vanadyle, un précipité jaune d'oxyde de vanadyle et de baryum qui se dépose peu à peu, il se rassemble instantanément si l'on fait bouillir la liqueur.

L'oxyde de vanadyle fait aussi la double décomposition avec certains oxydes négatifs, tels que les oxydes de nitryle, de sulfuryle, de phosphoryle, d'arsényle, etc. Ces composés ont été étudiés par Berzélius, ils peuvent cristalliser. L'oxyde de sulfuryle et de vanadyle a pour formule :

$$O^4\begin{cases}3\,SO^2\\ Vd^2O^2\end{cases}$$

Ces sels sont rouges ou jaunes, ils ont une saveur astringente, leurs dissolutions se décolorent par la chaleur ; elles deviennent bleues quand on les traite par le sulfure d'hydrogène, l'alcool, le sucre et le tannin, parce que l'oxyde de vanadyle perd de l'oxygène pour se transformer en oxyde de vanadicum qui reste en dissolution. Nous reviendrons plus tard sur ce genre de composés.

b. — SELS DE VANADICUM.

§ 814. *Synonymie.* — Vanadites.

Ils sont formés par la double décomposition de l'oxyde de vanadicum avec les bases puissantes, vis-à-vis desquelles il joue le rôle d'oxyde négatif (§ 626). Les sels de vanadicum neutres ont donc pour formule :

$$O^2\begin{cases}Vd\\ M^2\end{cases}$$

On ne connaît que des sels acides dont la formule est :

$$O^2\begin{cases}Vd^2\\M^2\end{cases}$$

Les sels de vanadicum sont bruns ; les sels de vanadicum alcalins sont seuls solubles, les autres sont insolubles. Ils ont une grande tendance à absorber de l'oxygène pour se transformer en sels de vanadyle. Le tannin coloré leur solution en noir.

3°. GROUPE MOLYBDIQUE.

§ 815. Ce groupe ne contient qu'un genre de sels :
Les *sels de molybdyle*.

SELS DE MOLYBDYLE.

§ 816. *Synonymie.* — Molybdates.

Les sels de molybdyle dérivent de l'oxyde de molybdyle en remplaçant l'hydrogène basique par un radical de base. Les sels neutres ont pour formules :

$$O^2\begin{cases}Mo^2O^2\\M^2\end{cases}$$

On ne connaît bien que les sels de molybdyle qui ont un métal alcalin et l'ammonium pour radical de base. Ils sont incolores, cristallisables; ils sont neutres ou acides.

Les autres sels de molybdyle sont insolubles, et sont obtenus par double décomposition.

Si l'on verse un oxyde négatif dans leur dissolution, il se précipite de l'oxyde de molybdyle qui se redissout dans un excès de précipitant, sauf dans l'oxyde de nitryle. Si l'on met alors du zinc dans la liqueur acide étendue d'eau, cette dissolution devient bleue, verte et noire, et dépose enfin un précipité rougeâtre d'oxyde de molybdosum. Si, au lieu de zinc, on emploie du cuivre, la liqueur devient d'un rouge foncé et transparente.

L'oxyde de molybdyle fait la double décomposition avec l'oxyde de molybdicum pour former des oxydes intermédiaires bleus ou verts qui ont pour formules :

$$O^2\begin{cases}Mo^2O^2\\Mo\end{cases} \quad \text{et} \quad O^3\begin{cases}2\,Mo^2O^2\\Mo\end{cases}$$

Le second est soluble dans l'eau, il est bleu, il est précipité de sa dissolution par le chlorure d'ammonium; il est transformé rapidement en oxyde de molybdyle par l'air, l'oxyde de nitryle et le chloro. On l'obtient :

1°. En réduisant l'oxyde de molybdyle par le charbon à une basse température.

2°. En broyant pendant longtemps dans l'eau, un mélange de 4 parties d'oxyde de molybdyle et de 3 parties d'oxyde de molybdicum.

3°. En faisant passer un courant d'hydrogène sur de l'oxyde de molybdyle chauffé au rouge naissant.

4°. En précipitant du chlorure de molybdicum par de l'oxyde de molybdyle et d'ammonium.

4°.— GROUPE TUNGSTIQUE.

§ 817. Nous rangeons dans ce genre des sels analogues aux sels de molybdyle :

Les *sels de tungstyle.*

SELS DE TUNGSTYLE.

§ 818. *Synonymie.* — Tungstates.

Ces sels dérivent de l'oxyde de tungstyle en remplaçant l'hydrogène basique par un radical de base.

Les sels de tungstyle neutres ont pour formules :

$$O^2\left\{\begin{matrix}Tg^2O^2\\M^2\end{matrix}\right.$$

On connait aussi des sels acides.

Les sels de tungstyle neutres qui ont pour radical de base un métal alcalin et l'ammonium sont seuls solubles dans l'eau, et peuvent cristalliser. Ils sont décomposés par les oxydes négatifs qui produisent, dans leur solution, un précipité de sel de tungstyle acide qui, par l'ébullition, se transforme en oxyde de tungstyle pur et jaune.

Les sels de tungstyle alcalins ne sont pas décomposés par l'anhydride de bisulfurylo ; ils ne sont pas précipités par le sulfure d'hydrogène et les sulfures alcalins, mais il se forme des sulfures doubles solubles. Le cyanure de potassium et de ferrosum ne les précipite pas.

Les sels de tungstyle ne sont pas colorés en bleu par le zinc en présence du chlorure d'hydrogène.

On rencontre dans la nature, accompagnant souvent les minérais d'étain, un minérai appelé *Wolfram.* On le trouve en Suède, en Espagne, en Saxe et dans les environs de Limoges. Ce minérai est un sel de tungstyle à radical basique ferrosum et manganosum ; il a pour formule :

$$O^4\left\{\begin{matrix}2\,Tg^2O^2\\Fe^3\\Mn\end{matrix}\right. \quad \text{ou} \quad O^{10}\left\{\begin{matrix}5\,Tg^2O^2\\Fe^4\\Mn^6\end{matrix}\right.$$

Le wolfram se présente sous la forme de gros cristaux, d'un noir brunâtre, à cassure lamelleuse et à l'éclat métalloïde, sa forme primitive est le prisme klinorhombique. Sa densité est de 7,353.

Il est attaqué par l'eau régale qui en sépare de l'oxyde de tungstyle jaune. Lorsqu'on le fond avec les alcalis ou les sels de carbonyle alcalins, et lorsqu'on traite la masse par l'eau, il se précipite de l'oxyde de tungstyle hydraté.

5°. GROUPE MANGANIQUE.

§ 819. Le groupe manganique comprend deux genres de sels :
a. — Les sels de manganyle.
b. — Les sels de permanganyle.

a. — SELS DE MANGANYLE.

§ 820. *Synonymie.* — Manganates.

Les sels de manganyle, sont formés en remplaçant, dans l'oxyde de manganyle, l'hydrogène basique par un radical de base. La formule des sels de manganyle neutres sera donc :

$$O^2\begin{cases}Mn^2O^2\\M^2\end{cases}$$

On ne connaît bien que les sels de manganyle à radical basique alcalin et terreux.

Lorsqu'on calcine, au contact de l'air, un mélange à poids égaux de manganyle et de potasse ou d'oxyde de nitryle et de potassium, et si l'on reprend la masse par l'eau, on obtient une liqueur verte qui, par l'évaporation lente, sous le récipient de la machine pneumatique à côté d'une capsule remplie d'oxyde sulfuryle, abandonne des cristaux verts que l'on peut dessécher à une douce température, ou mieux en les plaçant sur une brique sèche. C'est de l'oxyde de manganyle et de potassium ($O^2\begin{cases}Mn^2O^2\\K^2\end{cases}$) (§ 434). Ce composé est très-peu stable, il abandonne facilement de l'oxygène pour se transformer en oxyde de potassium et en anhydride de manganicum :

$$2\,O^2\begin{cases}Mn^2O^2\\K^2\end{cases} + 2\,O^2\begin{cases}Mn^2O^2\\K^2\end{cases} = 4\,O\begin{cases}K\\K\end{cases} + \frac{2\,O^3\begin{cases}Mn^2\\Mn^2\end{cases}}{3\,O,O}$$

Oxyde de manganicum, plus oxygène.

C'est ainsi qu'il est décomposé par toutes les matières organiques, au point qu'on ne peut pas filtrer sa dissolution sur du papier. La chaleur rouge le décompose aussi comme il vient d'être dit.

Digitized by Google

Lorsqu'on dissout ce sel dans une grande quantité d'eau, il se décompose immédiatement en oxyde de permanganyle et de potassium qui colore la liqueur en rouge et il se produit un précipité brun de manganyle.

Il se dissout sans altération dans une dissolution un peu concentrée de potasse.

b. — SELS DE PERMANGANYLE.

§ 821. *Synonymie.* — Hypermanganates.

Ces sels sont formés par la substitution d'un radical de base à l'hydrogène basique de l'oxyde de permanganyle. Les sels neutres ont donc pour formule :

$$O^2\begin{cases}Mn^4O^6\\M^2\end{cases}$$

On ne connaît guère que les sels de permanganyle alcalins et ceux qui ont pour radical basique un métal positif de la deuxième série.

Nous avons parlé au § 436 des propriétés de l'oxyde de permanganyle et qui sont celles des sels de permanganyle. Nous avons vu qu'ils sont très-peu stables, qu'ils abandonnent facilement de l'oxygène ; c'est ainsi qu'ils sont décomposés par les matières organiques au point qu'on ne peut filtrer leur solution sur du papier, la liqueur qui le traverse est alors verte et renferme un sel de manganyle. Si la dissolution est plus étendue, ou si la filtration est lente, la liqueur passe souvent décolorée, et le papier se teint en brun par le manganyle qui se dépose dans ses pores, parce qu'alors tout le sel est décomposé.

Projetés sur des charbons ardents, les sels de permanganyle détonent.

Mêlés avec de l'ammoniaque, ils sont décomposés tous les deux, il se dégage de l'azote et il se précipite du manganyle (§ 436).

Lorsqu'on ajoute un acide à leur dissolution et qu'on chauffe, il se dégage de l'oxygène et il se précipite du manganyle.

6°. — GROUPE FERRIQUE.

§ 822. Le groupe ferrique ne contient qu'un seul genre de sels correspondants aux sels de manganyle, ce sont :

Les *sels de ferryle.*

SELS DE FERRYLE.

§ 823. Les sels de ferryle dérivent de l'oxyde de ferryle en substituant à l'hydrogène basique un radical de base. Les sels de ferryle neutres ont pour formule :

$$O^2\begin{cases}Fe^2O^2\\M^2\end{cases}$$

Ces sels encore peu connus, sont nommés *ferrates* par les chimistes.

L'oxyde de ferryle et de potassium $\left(O^2\begin{cases}Fe^2O^2\\M^2\end{cases}\right)$ s'obtient :

1°. En chauffant au rouge blanc, le fer avec du nitre.

2°. En calcinant du fer avec du suroxyde de potassium.

3°. En faisant passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée de potasse tenant en suspension de l'oxyde de ferricum (voir § 508). Il faut avoir soin de tenir toujours l'alcali en excès en y ajoutant de temps en temps des morceaux de potasse. L'oxyde de ferryle et de potassium, insoluble dans la potasse, se précipite sous forme d'une poudre noire. On cesse l'opération lorsque tout l'oxyde de ferricum est transformé en oxyde de ferryle et de potassium.

Ce sel est très-soluble dans l'eau qu'il colore en rouge et il est précipité de sa dissolution par les alcalis.

Ce sel est très-peu stable, une simple évaporation dans le vide, une légère chaleur, les matières organiques, les oxydes négatifs les plus faibles, le décomposent en potasse, oxyde de ferricum et oxygène :

$$2O^2\begin{cases}Fe^2O^2\\K^2\end{cases} + 2O^2\begin{cases}Fe^2O^2\\K^2\end{cases} = 4O\begin{cases}K\\K\end{cases} + \frac{2O^3\begin{cases}Fe^2\\Fe^2\end{cases}}{3O,O}$$

L'oxyde de ferryle et de sodium présente une grande analogie avec le précédent.

On ne connaît pas de sel de ferryle à radical positif ammonium. Lorsqu'on traite par l'ammoniaque les sels de ferryle solubles, il se produit une décomposition, il se dégage de l'azote et il se forme de l'oxyde de de ferricum.

Dans une première double décomposition, il se produit de l'oxyde de ferryle et d'ammonium et de la potasse :

$$O^2\begin{cases}Fe^2O^2\\K^2\end{cases} + 2O\begin{cases}AzH^4\\H\end{cases} = O^2\begin{cases}Fe^2O^2\\2AzH^4\end{cases} + 2O\begin{cases}K\\H\end{cases}$$

Mais l'oxyde de ferryle et d'ammonium se dédouble aussitôt en azote, oxyde de ferricum et eau ; il se dégage aussi de l'hydrogène :

$$O^2\begin{cases}Fe^2O^2\\2AzH^4\end{cases} + O^2\begin{cases}Fe^2O^2\\2AzH^4\end{cases} = \frac{2Az,Az}{3H,H} + \frac{2O^3\begin{cases}Fe^2\\H^2\end{cases}}{2O\begin{cases}H\\H\end{cases}}$$

On prépare les sels de ferryle à radical basique baryum, calcium, strontium, etc, par double décomposition, ils sont rouges et insolubles dans l'eau.

Digitized by Google

D. — SÉRIE STANNIQUE.

§ 824. Nous rangeons dans cette série tous les sels correspondant aux oxydes négatifs de la série stannique. Nous les subdiviserons donc en 7 groupes :

1°. Le *groupe stannique.*
2°. Le *groupe titanique.*
3°. Le *groupe plombique.*
4°. Le *groupe tantalique.*
5°. Le *groupe niobique.*
6°. Le *groupe pélopique.*
7°. Le *groupe ilménique.*

1°. — GROUPE STANNIQUE.

§ 825. Ce groupe ne comprend qu'un seul genre de sels qui sont : Les *sels de stannyle.*

SELS DE STANNYLE.

§ 826. Les sels de stannyle dérivent de l'oxyde de stannyle en remplaçant l'hydrogène basique par un radical de base. Les sels de stannyle neutres auront donc pour formule :

$$O^2\left\{\begin{matrix}Sn^2O\\M^2\end{matrix}\right.$$

Nous avons vu § 440 que l'oxyde de stannyle présentait 2 états allotropiques que nous avons appelés l'un *oxyde de stannyle* et l'autre *oxyde de métastannyle*, et que ces deux composés donnaient lieu à des sels différents, appelés *sels de stannyle* et *sels de métastannyle.*

a. — SELS DE MÉTASTANNYLE.

§ 827. *Synonymie.* = *Métastannates.*

Ces sels dérivent de l'oxyde de métastannyle $O^{10}\left\{\begin{matrix}Sn^{10}O^5\\H^{10}\end{matrix}\right.$, en remplaçant l'hydrogène basique par un radical de base ; leur formule générale est :

$$O^{10}\left\{\begin{matrix}Sn^{10}O^5\\H^8\\M^2\end{matrix}\right.$$

Ainsi les 10 atomes d'hydrogène basique ne peuvent être remplacés

Digitized by Google

qu'en partie ; si l'on chauffe ces sels avec un excès de base, on parvient à substituer un radical basique à tout l'hydrogène de l'oxyde, mais le nouveau sel obtenu est un sel de stannyle :

$$O^{10}\begin{cases}Sn^{10}O^{5}\\ M^{10}\end{cases} = 5\,O^{2}\begin{cases}Sn^{2}O\\ M^{2}\end{cases}$$

On ne connaît que les sels de métastannyle alcalins. Ils sont solubles dans l'eau, l'alcool les précipite de cette dissolution. La chaleur les décompose, et si l'on reprend la masse par l'eau, celle-ci dissout l'oxyde positif du sel et l'oxyde de métastannyle se précipite :

$$O^{10}\begin{cases}Sn^{10}O^{5}\\ M^{2}\\ H^{8}\end{cases} + O\begin{cases}H\\ H\end{cases} = O\begin{cases}M\\ M\end{cases} + O^{10}\begin{cases}Sn^{10}H^{8}\\ H^{10}\end{cases}$$

b. — SELS DE STANNYLE.

§ 828. *Synonymie.* — *Stannates.*

Ces sels sont formés par la substitition d'un radical de base à l'hydrogène basique de l'oxyde de stannyle, de sorte que leur formule générale est :

$$O^{2}\begin{cases}Sn^{2}O\\ M^{2}\end{cases}$$

Ces sels cristallisent facilement, ils ne sont pas décomposés par la chaleur.

On ne connaît bien que les sels de stannyle alcalins que nous examinerons plus tard.

2°. — GROUPE TITANIQUE.

§ 829. Le groupe titanique comprend un seul genre de sels correspondant aux sels de stannyle, savoir :

Les *sels de titanyle.*

SELS DE TITANYLE.

§ 830. Les sels de titanyle, appelés *titanates* par les chimistes, dérivent de l'oxyde de titanyle, en remplaçant l'hydrogène basique par un radical de base. Les sels de titanyle neutres ont donc pour formule :

$$O^{2}\begin{cases}Ti^{2}O\\ M^{2}\end{cases}$$

Ils sont incolores, insolubles dans l'eau, l'eau bouillante les décompose en sels de titanyle acides qui se dissolvent et en sels de titanyle ba-

Digitized by Google

siques qui se précipitent. L'ammoniaque les décompose aussi en sels acides. Le chlorure d'hydrogène les dissout.

§ 831. *Caractères distinctifs.* — Les oxydes de sulfuryle, de phosphoryles et d'arsényle produisent, dans la solution des sels de titanyle, un précipité blanc soluble dans un excès d'acide, et qui est une combinaison de ces acides avec l'oxyde de titanyle.

Le zinc et l'étain produisent, dans les solutions acides de ces sels, une coloration bleue ou violette, puis il se forme un précipité bleu d'oxyde de titane hydraté $O\left\{\begin{matrix}Ti\\H\end{matrix}\right.$.

Le cyanure de ferrosum et de potassium produit, dans la solution des sels de titanyle, un précipité rougo-brun. Il en est de même de l'infusion de noix de galle.

Si l'on fait passer un courant de chlore sur un mélange chauffé au rouge de charbon et d'oxyde de titanyle, on obtient du chlorure de chlorotitanyle Cl^2,Ti^2Cl^2. On reconnaît ce dernier, par la propriété qu'il possède d'être absorbé par l'ammoniaque et de former un composé qui se décompose par la chaleur en donnant des paillettes rouges de titane métallique.

Si l'on chauffe au chalumeau, au feu de réduction, un sel de titanyle avec le sel de phosphore, on obtient un verre pourpre qui se fonce par le refroidissement et devient même noir si la quantité de titane est trop forte.

3°. — GROUPE PLOMBIQUE.

§ 832. Le groupe plombique renferme un genre de sels nommés par les chimistes *plombates*, et que nous appelons *sels de plombyle.*

SELS DE PLOMBYLE.

§ 833. Les sels de plombyle dérivent de l'oxyde de plombyle, en remplaçant l'hydrogène basique par un radical de base. Les sels de plombyle neutres auront donc pour formule : $O^2\left\{\begin{matrix}Pb^2O.\\M^2\end{matrix}\right.$

On ne connaît bien que les sels de plombyle alcalins et ceux qui sont formés par la double décomposition de l'oxyde de plombyle avec l'oxyde de plomb connus sous le nom de *Minium*, nous reviendrons sur ces composés.

4°. — GROUPE TANTALIQUE.

§ 834. Nous rangeons dans ce groupe les sels formés par l'oxyde de tantalyle, nous les nommerons *sels de tantalyle*, leur formule générale est :

Digitized by Google

$$O^2\begin{cases}Ti^2O\\M^2\end{cases}$$

Ils sont connus sous le nom de *tantalates*.

Lorsqu'on les traite par le chlorure d'hydrogène, ils sont décomposés et il se précipite de l'oxyde de tantalyle blanc. Les sulfures hydratés ne leur font éprouver aucun changement.

Lorsqu'on les fond au chalumeau avec du borax, ils donnent un verre limpide, qui devient blanc de lait par le refroidissement.

On ne connaît bien que les sels de tantalyle alcalins.

5° & 6°. — GROUPES NIOBIQUE & PÉLOPIQUE.

§ 835. Nous rangeons dans ce groupe deux genres de sels qui ont beaucoup d'analogies avec les sels de tantalyle et que nous appelons :

Sels de niobyle.

Sels de pélopyle.

Ils dérivent de l'oxyde de niobyle $O^2\begin{cases}Nb^2O\\H^2\end{cases}$ et de l'oxyde de pélopyle $O^2\begin{cases}Pe^2O\\H^2\end{cases}$, en remplaçant l'hydrogène basique par un radical de base.

L'oxyde de niobyle et l'oxyde de pélopyle diffèrent de l'oxyde de tantalyle par leur densité plus faible. Ils deviennent jaunes par la chaleur, par le refroidissement ils reprennent leur couleur blanche, l'oxyde de de tantalyle ne change pas de couleur par la chaleur. L'oxyde de sulfuryle ne précipite pas complètement à froid l'oxyde de tantalyle d'un sel de tantalyle alcalin, tandis qu'il précipite entièrement à froid l'oxyde de niobyle d'un sel de niobyle.

Les sels de tantalyle, de niobyle et de pélopyle à radical basique potassium, étant traités par un acide puis par la teinture de noix de galle, sont décomposés en donnant des précipités différemment colorés, le précipité est jaune-claire avec l'oxyde de tantalyle, brun-foncé avec l'oxyde de niobyle et orangé avec l'oxyde de pélopyle.

L'oxyde de niobyle, en dissolution dans le chlorure d'hydrogène, et traité par le zinc, donne une liqueur d'un beau bleu.

Les oxydes de niobyle et de pélopyle, mêlés avec du charbon, sont décomposés par le chlore à la chaleur rouge en donnant des chlorures.

7°. — GROUPE ILMÉNIQUE.

§ 836. L'oxyde d'ilményle $O^2\begin{cases}Il^2O\\H^2\end{cases}$ donne des sels analogues aux sels de tantalyle et que nous nommons *sels d'ilményle*.

Digitized by Google

L'oxyde d'ilményle possède une densité de 4,1 à 4,2. Il prend une couleur jaune-foncé par la calcination. L'oxyde hydraté bleuit par le contact du zinc et du chlorure d'hydrogène. Il n'est pas soluble dans le chlorure d'hydrogène, ce qui le distingue de l'oxyde de niobyle ; il donne un verre incolore quand on le fond au chalumeau avec du borax.

L'oxyde d'ilményle et de sodium, mêlé avec du chlorure d'hydrogène, donne, avec le cyanure de ferrosum et de potassium ou avec la teinture de noix de galle, un précipité brun beaucoup plus foncé que le précipité obtenu avec le sel de tantalyle et le sel de niobyle. L'oxyde d'ilményle forme avec l'oxyde de sulfuryle une combinaison qui se détruit entièrement en présence d'une grande quantité d'eau en donnant un résidu d'oxyde d'ilményle hydraté ; c'est ce qui le distingne encore de l'oxyde de niobyle.

III. — *OXYDES INTERMÉDIAIRES TRIATOMIQUES.*

§ 837. Nous divisons ces sels en séries correspondant aux séries d'oxydes négatifs tribasiques, savoir :

A. — La *série phosphorique.*
B. — La *série borique.*
C. — La *série platinique.*

A. — SÉRIE PHOSPHORIQUE.

§ 838. Les sels de cette série correspondent aux oxydes négatifs de la série phosphorique ; nous les diviserons donc comme eux en quatre groupes :

1°. Le *groupe phosphorique.*
2°. Le *groupe arsénique.*
3°. Le *groupe antimonique.*
4°. Le *groupe bismuthique.*

1°. — GROUPE PHOSPHORIQUE.

§ 839. Nous rangeons dans le groupe phosphorique trois genres de sels :

a. — Les *sels de phosphoryle.*
b. — Les *sels de phosphoricum.*
c. — Les *sels de phosphorosum.*

a. — SELS DE PHOSPHORYLE.

§ 840. Nous avons vu au § 458 que l'anhydride de phosphoryle, en présence de l'eau, peut donner trois oxydes négatifs bien distincts, suivant la quantité d'eau avec laquelle il fait la double décomposition, savoir :

Digitized by Google

$$1^{\circ}.\quad O^2\begin{cases}PhO\\PhO\end{cases} + O\begin{cases}H\\H\end{cases} = 2\,O\begin{cases}PhO^2\\H\end{cases}$$

$$2^{\circ}.\quad O^3\begin{cases}PhO\\PhO\end{cases} + 2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} = O^5\begin{cases}PhO\\PhO\\H^4\end{cases}$$

$$3^{\circ}.\quad O^3\begin{cases}PhO\\PhO\end{cases} + 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} = 2O^3\begin{cases}PhO\\H^3\end{cases}$$

Le premier est monobasique, nous l'avons nommé *Oxyde de métaphosphoryle.*

Le second, quo nous avons appelé *Oxyde de biphosphoryle*, est tétrabasique.

Enfin, le troisième, qui est l'*Oxyde de phosphoryle ordinaire*, est tribasique.

Ces trois oxydes négatifs font la double décomposition avec les bases pour former trois genres de sels différents et qui sont :

Les *sels de métaphosphoryle.*

Les *sels de biphosphoryle.*

Les *sels de phosphoryle ordinaires.*

SELS DE MÉTAPHOSPHORYLE.

§ 841. *Syncnymie.* — Métaphosphates.

Ils dérivent de l'oxyde de métaphosphoryle en remplaçant l'hydrogène basique par un radical de baso. Leur formule générale sera donc :

$$O\begin{cases}PhO^2\\M\end{cases}$$

On ne connalt bien que les sels de métaphosphoryle alcalins.

§ 842. *Caractères distinctifs.* — Les réactions caractéristiques de ce genre de sels sont les suivantes :

Le chlorure de baryum produit, dans leur solution même acide, un précipité blanc.

Les sels d'argent y produisent un précipité blanc gluant.

Mélangés avec l'acide acétique, ils coagulent l'albumine.

Lorsqu'on chauffe les sels de métaphosphoryle avec les acides, surtout avec l'oxyde do sulfuryle concentré, ils se transforment en sels de phosphoryle ordinaires. Il en sera de même, si on les fond avec de l'oxyde de carbonyle et de sodium.

Comme nous le verrons plus loin, on prépare l'oxyde de métaphosphorylo et de sodium en chauffant, à une température élevée, le sel de biphosphoryle acide, ou bien le sel de phosphoryle à deux atomes d'hydrogène basique.

Digitized by Google

SELS DE BIPHOSPHORYLE.

§ 843. *Synonymie.* — Pyrophosphates.

Ils dérivent de l'oxyde de biphosphoryle en remplaçant l'hydrogène basique par un radical positif. Si tout l'hydrogène basique est remplacé par un radical de base, on obtient les sels de biphosphoryle neutres ; si une partie seulement de l'hydrogène basique est remplacé, on obtient les sels de biphosphoryle acides. Leurs formules générales seront donc :

Sels de biphosphoryle neutres : $O^5\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\\M^4\end{matrix}\right.$

Sels de biphosphoryle acides : $O^5\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\\M^2\\H^2\end{matrix}\right.$

On ne connaît bien que les sels de biphosphoryle alcalins.

§ 844. *Caractères distinctifs.* — Les sels d'argent produisent dans leur solution un précipité blanc, qui se distingue de celui qu'ils forment avec les sels de métaphosphoryle, en ce qu'il n'est pas gluant.

Si l'on chauffe ce genre de sels avec les acides, et surtout avec l'oxyde de sulfuryle concentré, ou bien si on les fond avec de l'oxyde de carbonyle et de sodium, ils se transforment en sels de phosphoryle ordinaires.

Lorsqu'on mélange les sels de biphosphoryle avec l'acide acétique, ils coagulent aussi l'albumine.

On obtient les sels de biphosphoryle en soumettant les sels de phosphoryle acides à l'action d'une chaleur graduée.

SELS DE PHOSPHORYLE ORDINAIRES.

§ 845. *Synonymie.* — Phosphates.

Ils dérivent de l'oxyde de phosphoryle, en remplaçant l'hydrogène basique par un radical de base. Suivant que la substitution porte sur tout l'hydrogène basique ou sur une partie seulement de ce dernier, on obtiendra les *sels de phosphoryle neutres* ou les *sels de phosphoryle acides*. Leurs formules sont donc :

Sels phosphoryles neutres. . . . . $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\M^3\end{matrix}\right.$

Sels de phosphoryle acides :
- à 1 atome d'hydrogène basique. $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\M^2\\H\end{matrix}\right.$
- à 2 atomes d'hydrogène basique. $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\M\\H^2\end{matrix}\right.$

Digitized by Google

§ 847. *Action de la chaleur.* — L'action de la chaleur sur les sels de phosphoryle est différente suivant que le sel est acide ou neutre, et suivant qu'il renferme 1 ou 2 atomes d'hydrogène basique.

Supposons d'abord que l'on soumette à l'action d'une chaleur graduée un sel de phosphoryle acide à 1 atome d'hydrogène basique et renfermant n molécules d'eau de cristallisation ($O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\M^2\\H\end{matrix}\right. + nO\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$). Le sel se fondera d'abord dans son eau de cristallisation, ensuite celle-ci sera expulsée et il restera $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\M^2\\H\end{matrix}\right.$. Si l'on élève la température, le sel de phosphoryle perdra 1/2 molécule d'eau de constitution, alors le sel a changé complètement de nature et il s'est transformé en sel de biphosphoryle neutre :

$$2O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\M^2\\H\end{matrix}\right. - O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O^5\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\\M^4\end{matrix}\right.$$

et si l'on traite ce nouveau sel par l'eau, il ne prend plus la même quantité d'eau de cristallisation que le sel précédent.

Voyons maintenant ce qui se passe, si l'on prend un sel de phosphoryle acide ayant 2 atomes d'hydrogène basique et contenant n molécules d'eau de cristallisation ($O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\M\\H^2\end{matrix}\right. + nO\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$).

Les mêmes phénomènes vont encore se passser. Le sel se fondra dans son eau de cristallisation et celle-ci sera éliminée. Ensuite le sel de phosphoryle perdra la moitié de son eau de constitution pour se transformer en sel de biphosphoryle acide :

$$2O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\M\\H^2\end{matrix}\right. - O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O^5\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\\M^2\\H^2\end{matrix}\right.$$

Si l'on continue à élever la température, vers 300° le sel perdra le restant de son eau et sera transformé en sel de métaphosphoryle lequel, traité par l'eau, ne donne plus qu'une masse déliquescente, incristallisable :

$$O^5\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\\M^2\\H^2\end{matrix}\right. - O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2O\left\{\begin{matrix}PhO^2\\M\end{matrix}\right.$$

Les phénomènes, qui précèdent, nous montrent que la chaleur n'exercera aucune action sur les sels de phosphoryle neutres ($O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\M^3\end{matrix}\right.$). Il

faut en excepter les sels de phosphoryle dont le radical basique est un métal positif de la septième série, ceux-là sont décomposés par la chaleur et on obtient : de l'oxyde de phosphoryle, de l'oxygène et le métal :

$$2O^3\begin{cases}PhO\\M^3\end{cases} + 2O^3\begin{cases}PhO\\M^3\end{cases} = 2O^3\begin{cases}PhO\\PhO\end{cases} + \frac{3O,O}{6M,M}$$

§ 848. *Action du soufre et du chlore.* — Le soufre et le chlore ne pourront agir que sur les sels de phosphoryle dont le radical de base est un métal de la septième série et qui sont décomposés par la chaleur ; alors ces deux corps agiront sur l'oxyde positif du sel.

§ 849. *Action du carbone.* — L'action du carbone varie suivant que l'oxyde du radical basique du sel de phosphoryle est réduit ou non par le carbone, et suivant la composition du sel.

Si le radical positif du sel de phosphoryle est un métal positif d'une des trois premières séries, le carbone n'agira que si le sel de phosphoryle est acide, et on obtiendra du carbonyle, un sel de phosphoryle neutre et du phosphore. La suite des réactions qui se produisent est la suivante :

Le sel de phosphoryle acide est d'abord transformé, par la chaleur, en sel de biphosphoryle ou en sel de métaphosphoryle :

$$O^3\begin{cases}PhO\\M\\H^2\end{cases} + O^3\begin{cases}PhO\\M\\H^2\end{cases} = 2O\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2O\begin{cases}PhO^2\\M\end{cases}$$

Alors le carbone agit sur le sel de métaphosphoryle par deux doubles décompositions successives (§ 140).

Une première double décomposition a lieu entre 8 molécules du sel de métaphosphoryle et 10 molécules de carbone, pour former 10 molécules de carbonyle, 4 molécules d'oxyde positif du sel, et 4 molécules de phosphore :

$$8O\begin{cases}PhO^2\\M\end{cases} + 10C,C = \frac{4CO,CO}{4O\begin{cases}M\\M\end{cases}} + \frac{6CO,CO}{4Ph,Ph}$$

Carbonyle, plus oxyde positif. — Carbonyle, plus phosphore.

Mais les 4 molécules d'oxyde positif donnent, par une deuxième double décomposition avec 4 autres molécules de sel de métaphosphoryle, 4 molécules de sel de phosphoryle ordinaire :

$$4O\begin{cases}M\\M\end{cases} + 4O\begin{cases}PhO^2\\M\end{cases} = 4O^3\begin{cases}PhO\\M^3\end{cases}$$

Les sels de phosphoryle neutres ne sont pas décomposés par le carbone.

Lorsque le radical positif du sel de phosphoryle est un métal d'une des

4 dernières séries. dont les oxydes sont décomposés par le carbone; on obtiendra un phosphure, si toutefois la chaleur n'est pas trop élevée pour le décomposer.

Dans ce cas, on obtient encore comme précédemment du phosphore, du carbonyle et non plus l'oxyde positif puisque celui-ci est réduit, mais le métal positif :

$$8\,O\begin{cases}PhO^2\\M\end{cases} + 12\,C,C = \frac{6\,CO,CO}{4\,M,M} + \frac{6\,CO,CO}{4\,Ph,Ph}$$

Le métal positif réduit se combine alors au phosphore pour former un phosphure.

§ 850 *Action de l'hydrogène.*— L'hydrogène agit sur les sels de phosphoryle de la même manière que le carbone on obtiendra : de l'eau, du phosphore et l'oxyde positif du sel ou un phosphure, suivant que l'oxyde est réduit ou non par l'hydrogène.

§ 851. *Action de l'eau.*— Tous les sels de phosphoryle acides sont solubles dans l'eau ; tous les sels de phosphoryle neutres y sont insolubles à l'exception des sels qui ont pour radical basique les radicaux potassium sodium, lithium et ammonium. C'est pourquoi les sels de baryum, de plomb, de magnésium et d'argent produisent, dans la solution des sels de phosphoryle neutres, un précipité de sel de phosphoryle neutre soluble dans dans les acides qui le font passer à l'état de sel de phosphoryle acide soluble.

§ 852. *Action des acides.*— Les acides ne décomposent les sels de phosphoryle qu'en partie ; ils s'emparent d'une partie de leur oxyde pour former un sel acide si c'est un sel de phosphoryle neutre, un sel à 2 atomes d'hydrogène basique si le sel de phosphoryle n'en contient qu'un atome :

$$O^3\begin{cases}PhO\\H\\M^2\end{cases} + O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} = O\begin{cases}AzO^2\\M\end{cases} + O^3\begin{cases}PhO\\H^2\\M\end{cases}$$

§ 853. *Etat naturel.*— On rencontre un grand nombre de sels de phosphoryle dans la nature. Les plus répandus sont ceux qui ont pour radical positif les radicaux potassium, sodium, calcium, magnésium, aluminicum, manganèse, fer, plomb et cuivre.

Préparation. — Nous avons vu au § 140 comment on retirait des os le sel de phosphoryle neutre de calcium $O^3\begin{cases}PhO.\\Ca^3\end{cases}$

On prépare les sels de phosphoryle à radical positif potassium et sodium , en versant de la potasse ou de la soude dans une dissolution de sel de phosphoryle acido do calcium, il se précipite un sel de phospho-

Digitized by Google

ryle neutre de calcium, et le sel de phosphoryle et de potassium ou de sodium reste en solution :

$$3O^3\begin{cases}PhO\\H^2\\Ca\end{cases} + 4O\begin{cases}K\\H\end{cases} = O^3\begin{cases}PhO\\Ca^3\end{cases} + \frac{2O^3\begin{cases}PhO\\H\\K^2\end{cases}}{4O\begin{cases}H\\H\end{cases}}$$

Les autres sels de phosphoryle s'obtiennent par double décomposition.

§ 854. *Caractères distinctifs des sels de phosphoryle.* — Au chalumeau, dans la flamme extérieure, les sels de phosphoryle donnent une coloration vert-bleuâtre après avoir été humectés d'un peu d'oxyde de sulfuryle concentré.

Mélangés à l'acide acétique, ils ne coagulent pas l'albumine.

L'oxyde d'acétyle et de plomb (acétate de plomb) produit, dans les solutions neutres ou alcalines des sels de phosphoryle, un précipité blanc d'oxyde de phosphoryle et de plomb $O^3\begin{cases}PhO\\Pb^3\end{cases}$ soluble dans les acides. Ce précipité, étant chauffé au chalumeau sur le charbon, se fond en une perle incolore qui, par refroidissement, cristallise en dodécaèdres.

L'oxyde de sulfuryle et de magnésium produit, dans les solutions concentrées des sels de phosphoryle $O^3\begin{cases}PhO\\M^2\\H\end{cases}$, un précipité blanc floconneux d'oxyde de phosphoryle et de magnésium $O^3\begin{cases}PhO\\Mg^2\\H\end{cases}$ soluble dans les acides. Si la liqueur est très-étendue, le précipité ne se forme que par l'ébullition ; il peut cependant se former à froid dans la solution des sels de phosphoryle neutres, alors le précipité a pour formule $O^6\begin{cases}PhO\\Mg^3\end{cases}$ Si l'on ajoute de l'ammoniaque à la solution avant d'y verser le sel de magnésium, il se produit un précipité blanc cristallin d'oxyde de phosphoryle, de magnésium et d'ammonium $O^3\begin{cases}PhO\\Mg^2\\AzH^4\end{cases}$. Dans les liqueurs très-étendues, le précipité n'apparaît qu'au bout de quelque temps ; en agitant la liqueur avec une baguette de verre, on hâte la précipitation. Cette réaction est caractéristique.

Le chlorure de baryum produit, dans la solution des sels de phosphoryle neutres ou des sels acides à 1 atome d'hydrogène basique, un précipité blanc qui a pour formule $O^3\begin{cases}PhO\\Ba^3\end{cases}$ ou $O^3\begin{cases}PhO\\Ba^2\\H\end{cases}$, soluble dans les acides.

L'oxyde de nitryle et d'argent produit, dans les mêmes solutions, un précipité jaune-clair d'oxyde de phosphoryle et d'argent neutre $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Ag^3\end{matrix}\right.$ soluble dans les acides.

L'oxyde de molybdyle et d'ammonium produit, dans la solution d'un sel de phosphoryle dans le chlorure d'hydrogène ou l'oxyde de nitryle, un précipité jaune, par l'ébullition. Si la liqueur est très-étendue et si l'on chauffe, elle se colore seulement en jaune-verdâtre ; cette coloration disparaît par le refroidissement. Cette réaction est caractéristique.

Si l'on chauffe la solution légèrement acide d'un sel de phosphoryle, si l'on y ajoute de l'oxyde d'acétyle et de potassium (acétate de potasse) puis une goutte de chlorure de ferricum, on obtient un précipité jaunâtre, gélatineux, d'oxyde de phosphoryle et de ferricum. Il faut éviter d'employer un excès de chlorure de ferricum, parce que l'oxyde d'acétyle et de ferricum (acétate de fer) qu'il produirait par sa double décomposition avec l'oxyde d'acétyle et de potassium, colore la liqueur en rouge et dissout le sel de phosphoryle et de ferricum.

Si l'on chauffe les sels de phosphoryle avec du potassium, on obtient du phosphure de potassium lequel, étant humecté d'eau, dégage du phosphure d'hydrogène.

b. — SELS DE PHOSPHORICUM.

§ 855. *Synonymie.* — *Phosphites.*

Ils dérivent de l'oxyde de phosphoricum en substituant à l'hydrogène basique un radical de base. Suivant que la substitution porte sur tout l'hydrogène basique ou sur une partie seulement, on obtient les sels de phosphoricum neutres ou les sels de phosphoricum acides.

Voici leurs formules :

Sels de phosphoricum neutres. . . . $O^3\left\{\begin{matrix}Ph\\M^3\end{matrix}\right.$

Sels de phosphoricum acides.	à un atome d'hydrogène basique.	$O^3\left\{\begin{matrix}Ph\\H\\M^2\end{matrix}\right.$
	à 2 atomes d'hydrogène basique.	$O^3\left\{\begin{matrix}Ph\\H^2\\M\end{matrix}\right.$

L'oxyde de phosphoricum ne fait la double décomposition avec les bases qu'en présence de l'eau.

Les sels de phosphoricum ont beaucoup de caractères semblables avec les sels de phosphoryle.

Tous les sels de phosphoricum neutres, sont insolubles dans l'eau, il faut en excepter trois, ce sont ceux qui ont pour radical de base les radicaux

Digitized by Google

potassium, sodium et ammonium. Ils sont tous décomposés par la chaleur, et on obtient : du phosphure d'hydrogène mélangé d'hydrogène et un sel de phosphoryle, si toutefois l'oxyde positif du sel est irréductible par le feu, (§ 463).

Il se produit d'abord un sel de phosphoryle et un phosphure :

$$6O^3\begin{cases}Ph\\H^2\\M\end{cases} + 6O^3\begin{cases}Ph\\H^2\\M\end{cases} = 9O^3\begin{cases}PhO\\H^2\\M\end{cases} + 3Ph\begin{cases}M\\H\\H\end{cases}$$

Le phosphure réagit ensuite sur l'eau de constitution du sel pour former un sel de phosphoryle, du phosphure d'hydrogène et de l'hydrogène :

$$3Ph\begin{cases}M\\H\\H\end{cases} + 4O\begin{cases}H\\H\end{cases} = O^3\begin{cases}PhO\\M^3\end{cases} + \frac{2Ph\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}}{4H,H}$$

Le chlore et l'oxyde de nitryle transforment les sels de phosphoricum en sels de phosphoryle. Généralement, ils subissent très-aisément cette transformation.

Lorsqu'on projette ces sels sur une lame de platine rougie, ils brûlent avec une flamme jaune.

Leur solution n'est pas précipitée par le chlorure de baryum.

Ils précipitent l'or de ses dissolutions salines.

c. — SELS DE PHOSPHOROSUM.

§ 856. *Synonymie.* — Hypophosphites.

Ils dérivent de l'oxyde de phosphorosum en remplaçant l'hydrogène basique par un radical de base. Ils ont pour formule :

$$O^2\begin{cases}Ph\\M\\H^2\end{cases}$$

Ils sont solubles dans l'eau. Tous sont décomposés par la chaleur, en donnant lieu à un dégagement de phosphure d'hydrogène mêlé d'hydrogène.

Leur solution n'est pas précipitée par le chlorure de baryum.

On prépare les sels de phosphorosum qui ont pour radical de base un métal d'une des deux premières séries en traitant un phosphure par l'eau.

2°. — GROUPE ARSÉNIQUE.

§ 857. Le groupe arsénique comprend deux genres de sels analogues aux sels de phosphoryle et aux sels de phosphoricum. Ce sont :


Digitized by Google

a.— Les *sels d'arsényle.*
b.— Les *sels d'arsénicum.*
On ne connait pas de sels correspondant aux sels de phosphorosum.

a. — SELS D'ARSÉNYLE.

§ 858. *Synonymie.* — Arséniates.
Les sels d'arsényle ont beaucoup d'analogies avec les sels de phosphoryle. Ils dérivent de l'oxyde d'arsényle, en remplaçant l'hydrogène basique par un radical de base. Ils ont la même composition que les sels de phosphoryle, savoir :

Sels d'arsényle neutres. . . . . . $O^3\begin{cases}AsO\\M^3\end{cases}$

Sels d'arsényle acides $\begin{cases}\text{à un atome d'hydrogène basique.} & O^3\begin{cases}AsO\\H\\M^2\end{cases}\\ \text{à 2 atomes d'hydrogène basique.} & O^3\begin{cases}AsO\\H^2\\M\end{cases}\end{cases}$

On ne connait pas de sels d'arsényle correspondant aux sels de métaphosphoryle et aux sels de biphosphoryle.
Sous l'influence de l'eau, l'oxyde d'arsényle fait la double décomposition avec les oxydes positifs monatomiques et triatomiques, tandis que par le feu il ne fait la double décomposition qu'avec les bases puissantes.
§ 859. *Action de la chaleur.* — La chaleur n'exerce aucune action décomposante sur les sels d'arsényle neutres qui ont pour radical positif les métaux positifs des deux premières séries et les radicaux magnésium, nickelosum, cobaltosum, plomb, zinc et cadmium. Tous les autres sont décomposés et on obtient : de l'anhydride d'arsénicum, de l'oxygène et l'oxyde positif ou bien le métal positif et l'oxygène si l'oxyde est réduit par le feu.
La première impression de la chaleur est d'abord de séparer l'acide et la base ; ensuite par une seconde double décomposition, l'oxyde d'arsényle est dédoublé en anhydride d'arsénicum et oxygène :

$$O^3\begin{cases}AsO\\M^3\end{cases} + O^3\begin{cases}AsO\\M^3\end{cases} = 3O\begin{cases}M\\M\end{cases} + \frac{O^3\begin{cases}As\\As\end{cases}}{O,O}$$

Tous les sels d'arsényle acides sont décomposés par le feu en dégageant de l'anhydride d'arsénicum et de l'oxygène et en se transformant en sel neutre qui, lui-même pourra être décomposé comme il vient d'être dit :

$$6O^3\begin{cases}AsO\\H\\M^2\end{cases} + 6O^3\begin{cases}AsO\\H\\M^2\end{cases} = 8O^3\begin{cases}AsO\\M^3\end{cases} + \frac{2O^3\begin{cases}As\\As\end{cases}}{5O,O}$$

§ 860. *Action du carbone et de l'hydrogène.*— Ces deux corps décomposent tous les sels d'arsényle à l'aide de la chaleur; en donnant du carbonyle ou de l'eau, de l'arsenic et l'oxyde positif ou le métal si la base est réduite par le carbone et l'hydrogène :

$$8O^3\begin{cases}AsO\\M^3\end{cases} + 10C,C = \frac{4CO,CO}{12O\begin{cases}M\\M\end{cases}} + \frac{6CO,CO}{4As,As}$$

Si l'oxyde positif est réduit, on obtient le métal; alors celui-ci pourra se combiner à l'arsenic pour former un arséniure, si toutefois la base est réduite à une température inférieure à celle de la réduction de l'anhydride d'arsénicum.

§ 861. *Action de l'eau.*— Les sels d'arsényle neutres, qui ont pour radical positif un métal de la première série et le radical ammonium, sont seuls solubles dans l'eau. Tous les sels d'arsényle acides sont solubles.

On rend solubles les sels d'arsényle qui ne le sont pas en les fondant avec de l'oxyde de carbonyle et de sodium ; il se forme alors de l'oxyde d'arsényle et de sodium par l'effet d'une double décomposition.

§ 862. *Etat naturel.*— On rencontre beaucoup de sels d'arsényle dans la nature.

§ 863. *Préparation.*— On obtient les sels d'arsényle à radical positif potassium et sodium par l'action de l'anhydride d'arsénicum sur le sel de nitryle. Les autres s'obtiennent par double décomposition.

§ 864. *Caractères distinctifs.*— Lorsqu'on projette les sels d'arsényle sur des charbons ardents, ils répandent l'odeur aliacée de l'arsenic.

Le sulfure d'hydrogène ne précipite les sels d'arsényle que dans les liqueurs acides, il forme un précipité jaune de sulfure de sulfarsényle $S^3\begin{cases}AsS\\AsS\end{cases}$ soluble dans les sulfures alcalins, les alcalis caustiques et les sels de carbonyle alcalins, insoluble dans le chlorure d'hydrogène. Si la liqueur est étendue, le précipité ne se forme qu'à la longue; la chaleur favorise la précipitation.

Le sulfure d'ammonium hydraté produit, dans la solution des sels d'arsényle neutres et alcalins, un sulfure double de sulfarsényle et de métal alcalin soluble ; si l'on ajoute un acide, il en précipite d'abord du soufre puis du sulfure de sulfarsényle.

L'oxyde de nitryle et d'argent donne, dans la solution de ces sels, un précipité rouge-brun d'oxyde d'arsényle et d'argent $O^3\begin{cases}AsO\\Ag^3\end{cases}$, soluble dans l'oxyde de nitryle et dans l'ammoniaque.

Digitized by Google

L'oxyde de sulfuryle et de cupricum produit, dans les solutions neutres, un précipité bleu-verdâtre d'oxyde d'arsényle et de cupricum $O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\Cu^2.\\H\end{matrix}\right.$

L'eau de baryte donne, dans les solutions neutres, un précipité blanc d'oxyde d'arsényle et de baryum.

Si l'on chauffe dans un tube fermé, les sels d'arsényle avec de l'oxyde de bore et du charbon. il se forme de l'arsenic qui va se condenser en un anneau miroitant dans la partie froide du tube.

Ils donnent, dans l'appareil de Marsch, l'anneau miroitant d'arsenic (§ 173).

Lorsqu'on traite un sel d'arsényle au chalumeau, aur le charbon et dans la flamme de réduction, surtout avec addition d'oxyde de carbonyle et de sodium, il répand une odeur d'ail prononcée.

b. — SELS D'ARSÉNICUM.

§865. — *Synonymie.* — Arsénites.

Ils dérivent de l'oxyde d'arsénicum en substituant à l'hydrogène basique un radical de base. On ne connalt que des sels d'arsénicum neutres qui ont pour formule :

$$O^3\left\{\begin{matrix}As\\M^3\end{matrix}\right. \quad ou \quad O^3\left\{\begin{matrix}As\\M^3\end{matrix}\right.$$

§ 866. *Action de la chaleur.* — Lorsque les sels d'arsénicum renferment une base faible, ils sont décomposés par la chaleur en anhydride d'arsénicum et oxyde positif, ou le métal positif et l'oxygène si l'oxyde positif est réduit par le feu :

$$O^3\left\{\begin{matrix}As\\M^3\end{matrix}\right. + O^3\left\{\begin{matrix}As\\M^3\end{matrix}\right. = O^3\left\{\begin{matrix}As\\As\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right.$$

S'ils renferment une base puissante comme la potasse, la soude et la baryte, l'oxyde d'arsénicum est transformé en oxyde d'arsényle et on obtient un sel d'arsényle et un arséniure :

$$2\,O^3\left\{\begin{matrix}As\\M^3\end{matrix}\right. + 2\,O^3\left\{\begin{matrix}As\\M^3\end{matrix}\right. = 3\,O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\M^3\end{matrix}\right. + As\left\{\begin{matrix}M\\M\\M\end{matrix}\right.$$

§ 867. *Action de l'eau.* — Les sels d'arsénicum alcalins sont seuls solubles dans l'eau ; les sels des terres alcalines sont peu solubles. Tous les autres sont insolubles ; mais ils se dissolvent dans le chlorure d'hydrogène.

§ 868. *Préparation.* — Les sels d'arsénicum à radical positif potassium et sodium s'obtiennent directement par l'action de l'acide sur la base. Les autres se préparent par double décomposition.

§ 869. *Etat naturel.* — On trouve trois sels d'arsénicum dans la nature, ce sont ceux qui ont pour radical positif le cobalt, le nickel et le cuivre.

§ 870. *Caractères distinctifs.* — Les sels d'arsénicum se comportent comme les sels d'arsényle dans l'appareil de Marsch et au chalumeau. Projetés sur des charbons ardents, ils répandent aussi l'odeur d'ail.

Lorsqu'on les chauffe dans un tube fermé avec du charbon, ils donnent aussi un anneau miroitant d'arsenic dans la partie froide du tube.

Le sulfure d'hydrogène produit, dans la solution des sels d'arsénicum neutres, un précipité jaune de sulfure d'arsénicum $S^3\left\{\begin{matrix}As\\As\end{matrix}\right.$; le précipité se forme lentement, mais un acide hâte la précipitation. Le précipité ne se produit pas dans les liqueurs alcalines, parce qu'il se forme un sel sulfuré $S^3\left\{\begin{matrix}As\\M^3\end{matrix}\right.$ soluble dans l'eau, mais insoluble dans le chlorure d'hydrogène.

Le sulfure d'ammonium hydraté donne le même précipité dans les liqueurs acides.

L'oxyde de nitryle et d'argent forme, dans la solution neutre des sels d'arsénicum, un précipité jaune d'oxyde d'arsénicum et d'argent $O^3\left\{\begin{matrix}As\\Ag^2\\H\end{matrix}\right.$ soluble dans les acides.

L'oxyde de sulfuryle et de cupricum produit, dans les sels d'arsénicum neutres, un précipité jaune-verdâtre d'oxyde d'arsénicum et de cupricum $O^3\left\{\begin{matrix}As\\Cu^2\\H\end{matrix}\right.$ soluble dans les acides.

3°. — GROUPE ANTIMONIQUE.

§ 871. Le groupe antimonique contient deux genres de sels analogues aux sels du groupe arsénique, ce sont :

Les *sels d'antimonyle.*

Les *sels d'antimonicum.*

Les derniers sont très-peu connus.

SELS D'ANTIMONYLE.

§ 872. Ce genre de sels correspond aux sels de phosphoryle et aux sels d'arsényle. Ils dérivent de l'oxyde d'antimonyle en remplaçant l'hydrogène basique par un radical de base. Les sels d'antimonyle neutres ont donc pour formule :

$$O^3\left\{\begin{matrix}SbO\\M^3\end{matrix}\right.$$

Digitized by Google

On ne connait pas de sels d'antimonyle neutres; on ne connait que les sels d'antimonyle correspondant aux sels de métaphosphoryle et aux sels de biphosphorylo et qui ont pour formules :

Sels de méta-antimonyle. . . $O\left\{\begin{matrix}SbO^2\\M\end{matrix}\right.$

Sels de biantimonyle. . . . . $O^5\left\{\begin{matrix}SbO\\SbO\\M^4\end{matrix}\right.$

On transforme les premiers en sels de biantimonyle en les calcinant avec un excès d'alcali, et les seconds en sels de méta-antimonyle en leur enlevant un excès de base.

En présence de l'eau, les sels de biantimonyle se déboublent en base libre et sel acide :

$$O^5\left\{\begin{matrix}SbO\\SbO\\M^4\end{matrix}\right. + 2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O^5\left\{\begin{matrix}SbO\\SbO\\M^2\\H^2\end{matrix}\right. + 2O\left\{\begin{matrix}M\\H\end{matrix}\right.$$

Sel neutre. Sel acide. Base.

§ 873. *Caractères distinctifs des sels du groupe antimonique.* — Ils sont précipités par les acides; le précipité prend une teinte rouge de feu quand on fait passer dans le mélange un courant de sulfure d'hydrogène.

Si l'on met ces sels en digestion dans du chlorure d'hydrogène, et si l'on plonge une lame de fer polie dans la liqueur, l'antimoine est réduit sous forme d'une poudre foncée.

Pour distinguer les sels d'antimonyle des sels d'antimonicum, il n'existe pas d'autre moyen que de mettre l'acide en liberté et d'observer s'il dégage de l'oxygène par la calcination.

4°. — GROUPE BISMUTHIQUE.

§ 874. On n'a guère étudié les sels formés par l'oxydo de bismuthyle et par l'oxyde de bismuthicum.

B. — SÉRIE BORIQUE.

§ 875. Nous rangeons dans la série borique. deux groupes analogues aux groupes de la série borique des oxydes tribasiques, savoir :

1°. Le *groupe borique*.

2°. Le *groupe silicique*.

1°. — GROUPE BORIQUE.

§ 876. Le groupe borique renferme un genre de sels appelés *borates* par les chimistes et que nous appelons *sels de bore*.

SELS DE BORE.

877. Les sels de bore sont formés par la double décomposition de l'oxyde de bore avec les bases. Ils dérivent donc de l'oxyde de bore en remplaçant l'hydrogène basique par un radical de base. L'oxyde de bore fait la double décomposition avec les bases à une température élevée, il le fait difficilement par voie humide, parce que l'oxyde de bore est peu soluble dans l'eau. Les sels de bore neutres ont pour formule :

$$O^3\left\{\begin{matrix}Bo\\M^3\end{matrix}\right.$$

On connait des sels de bore acides qui renferment 1/3, 2/3, 1, 5/3, 11/3 et 17/3 fois autant d'acide que le sel neutre et dont les formules sont :

$$O^3\left\{\begin{matrix}Bo\\H\\M^2\end{matrix}\right. - O^3\left\{\begin{matrix}Bo\\H^2\\M\end{matrix}\right. - O^6\left\{\begin{matrix}Bo^2\\H^3\\M^3\end{matrix}\right. - O^3\left\{\begin{matrix}Bo^2\\H^6\\M\end{matrix}\right. - O^{12}\left\{\begin{matrix}Bo^4\\H^{11}\\M\end{matrix}\right. - O^{18}\left\{\begin{matrix}Bo^6\\H^{17}\\M\end{matrix}\right.$$

On connait des sels de bore basiques, mais ils n'ont pas été analysés.

§ 878. *Action de la chaleur.* — L'oxyde de bore étant fixe, il s'ensuit que les sels de bore ne sont pas décomposés par la chaleur ; il faut en excepter ceux qui ont pour radical de base un métal de la 7e série dont les oxydes sont réduits par le feu. Tous les autres se fondent, et ils sont d'autant plus fusibles que l'oxyde positif est lui-même plus fusible. Par le refroidissement, ils donnent alors des verres de couleurs variables avec le radical de base. Ainsi :

Les bases incolores donnent des verres incolores.

Le cuivre donne un verre bleu ou vert.

L'oxyde de ferrosum donne un verre émeraude.

L'oxyde de ferricum donne un verre rouge.

Contrairement aux sels de silicium, les sels de bore sont d'autant plus fusibles qu'ils renferment plus d'acides.

§ 879. *Action des métaux négatifs.* — Les métaux négatifs n'agissent que sur les sels de bore à base faible décomposée par ces métaux.

On pourra quelquefois obtenir un borure ; ainsi, en chauffant l'oxyde de bore et de fer avec du charbon, on obtient un borure de fer.

Les sels de bore neutres à radical positif potassium, sodium, lithium et ammonium, sont seuls solubles dans l'eau ; il en est de même de quelques sels de bore acides.

§ 880. — *Etat naturel.* — On ne trouve dans la nature que le borax (oxyde de bore et de sodium $O^6\left\{\begin{matrix}Bo^2\\H^3\\Na\end{matrix}\right)$ et le boracite (oxyde de bore et de magnésium.)

Digitized by Google

§ 881. *Préparation.* — On prépare les sels de bore à radical potassium et sodium par l'action de l'oxyde de bore sur le sel de carbonyle. Les autres s'obtiennent par double décomposition.

§ 882. *Caractères distinctifs.* — L'oxyde de sulfuryle ajouté à chaud à la solution concentrée d'un sel de bore, donne, par le refroidissement, des paillettes d'oxyde de bore.

L'alcool, versé sur l'oxyde de bore ou sur un mélange d'oxyde de sulfuryle et d'un sel de bore, brûle, quand on l'allume, avec une flamme verte, surtout si l'on agite le mélange chauffé au préalable.

Le chlorure de baryum donne, dans les solutions non trop étendues des sels de bore, un précipité blanc d'oxyde de bore et de baryum, soluble dans les acides, dans un excès de chlorure de baryum, dans le chlorure d'ammonium et même dans beaucoup d'eau.

L'oxyde de nitryle et d'argent donne, dans la solution concentrée et neutre d'un sel do bore, un précipité blanc d'oxyde de bore et d'argent, soluble dans l'oxyde de nitryle, dans l'ammoniaque et dans beaucoup d'eau. Si la solution est très-étendue, on obtient un précipité brun d'oxyde d'argent.

Si l'on chauffe un mélange de sel de bore, de fluorure de calcium et d'oxyde de sulfuryle concentré, il se dégage du gaz fluorure de bore, lequel, en présence de l'eau, donne un précipité d'oxyde de bore.

2°. — GROUPE SILICIQUE.

§ 883. Le groupe silicique contient un genre de sels appelés *silicates* par les chimistes, et que nous nommons *sels de silicium.*

SELS DE SILICIUM.

§ 884. Les sels do silicium ont une grand analogie avec les sels de bore. L'oxyde de silicium fait la double décomposition avec les bases à une température élevée ; il la fait moins bien par voie humide, ou si la base est infusible.

Les sels de silicium dérivent de l'oxyde de silicium en substituant à l'hydrogène basique un radical de base. On obtient ainsi des sels de silicium neutres qui ont pour formules :

$$O^3\begin{cases}Si\\M^3\end{cases} \quad — \quad O^3\begin{cases}Si\\M^6\end{cases} \quad \text{ou} \quad O^3\begin{cases}Si\\M^2\end{cases}$$

Il existe aussi des sels de silicium acides renfermant 1/3, 1, 5/3, 8/3, 3 et 11/3 fois plus d'acide que le sel neutre, dont voici les formules :

$$O^3\begin{cases}Si\\H\\M^2\end{cases} — O^6\begin{cases}Si^2\\H^3\\M^3\end{cases} — O^6\begin{cases}Si^2\\H^5\\M\end{cases} — O^9\begin{cases}Si^3\\H^8\\M\end{cases} — O^{12}\begin{cases}Si^4\\H^9\\M^3\end{cases} — O^{12}\begin{cases}Si^4\\H^{11}\\M\end{cases}$$

Digitized by Google

Enfin, on connait un sel de silicium basique dont la formule est :

$$O^{9}\begin{cases}Si^{2}\\M^{12}\end{cases} = 2\,O^{3}\begin{cases}Si\\M^{3}\end{cases} + 3\,O\begin{cases}M\\M\end{cases}$$

§ 885. *Action de la chaleur.* — Les sels silicium ayant pour radical de base un métal positif de la septième série sont seuls décomposés par la chaleur, cependant ils résistent très-bien au feu en présence d'un autre sel de silicium, parce qu'il se forme un sel de silicium double.

Les sels de silicium, dont le radical positif correspond à une base volatile, sont décomposés en partie par la chaleur ; la décomposition s'arrête quand ils ont acquis la composition $O^{12}\begin{cases}Si^{4}\\H^{14}\\M\end{cases}$; tels sont les sels de silicium alcalins. Tous les autres sels de silicium se fondent, et ils sont d'autant plus fusibles que la base est elle-même plus fusible Les oxydes positifs infusibles donnent des sels de silicium infusibles, tel est l'oxyde de silicium et d'aluminicum. Cependant ils se fondent, si on les mélange avec une base qui peut former un sel de silicium fusible, parce qu'il se forme un sel de silicium double fusible. Ainsi : l'oxyde de silicium et d'aluminicum forme avec la chaux un sel de silicium double d'aluminicum et de calcium qui est fusible, (c'est le laitier des hauts-fourneaux).

§ 886. *Action des métaux.*— Les métaux négatifs agissent sur les sels de silicium de la même manière que sur les sels de bore, c'est-à-dire, qu'ils n'exercent leur action que sur la base du sel. Si le métal possède une grande affinité pour l'oxygène, on pourra obtenir un siliciure ; ainsi, en chauffant l'oxyde de silicium et de fer avec du charbon, on obtient un siliciure de fer.

§ 887. *Action de l'eau.* — Les sels de silicium à radical positif potassium, sodium, lithium et ammonium sont seuls solubles dans l'eau ; mais ils deviennent insolubles s'ils renferment un grand excès d'oxyde de silicium. Ces mêmes sels de silicium étant combinés aux sels de silicium insolubles, deviennent insolubles, à moins qu'ils ne dominent alors l'eau peut en dissoudre une petite quantité. Quelques sels de silicium se dissolvent dans le chlorure d'hydrogène.

§ 888. *Etat naturel.* — On rencontre dans la nature un très-grand nombre de sels de silicium. L'oxyde de silicium et d'aluminicum constitue le principe des principales roches qui composent le globe terrestre.

§ 889. *Préparation.* — On prépare les sels de silicium solubles par voie directe ; les autres s'obtiennent par double décomposition.

§ 890. *Caractères distinctifs.* — Les sels de silicium solubles en solution concentrées précipitent, par les acides, de la silice à l'état gélatineux ; si les solutions sont étendues, la silice reste en solution, mais si

Digitized by Google

l'on évapore à sec, et si l'on reprend par l'eau, la silice reste à l'état de sable blanc.

Si l'on calcine les sels de silicium insolubles avec de l'oxyde de carbonyle et de potassium ou de sodium, ils se fondent, si l'on traite alors la masse par l'eau elle dissout le sel de silicium alcalin formé qui donne la réaction précédente lorsqu'on traite la solution par un acide.

Chauffés avec la soude au chalumeau, les sels de silicium donnent une perle incolore.

Si l'on chauffe un mélange de sel de silicium, de fluorure de calcium et d'oxyde de sulfuryle concentré, il se dégage du phosphure de silicium lequel, en présence de l'eau, donne un précipité gélatineux de silice.

C. — SÉRIE PLATINIQUE.

§ 891. — Nous la subdivisons en sept groupes:

1°. Le *groupe aurique*.
2°. Le *groupe planitique*.
3°. Le *groupe osmique*.
4°. Le *groupe iridique*.
5°. Le *groupe rhodique*.
6°. Le *groupe palladique*.
7°. Le *groupe ruthénique*.

Les sels de ces groupes ne sont pas assez connus, pour pouvoir en donner les propriétés générales. On ne connaît que quelques combinaisons des oxydes négatifs de cette série avec les alcalis, nous les examinerons lorsque nous parlerons des espèces particulières de sels.

DES SELS OXYGÉNÉS CONSIDÉRÉS SOUS LE RAPPORT DE LEUR RADICAL POSITIF.

§ 893. Nous avons classé les sels oxygénés d'après le radical négati qu'ils renferment, parce que les sels qui ont même radical d'acide possèdent un ensemble de propriétés et de caractères communs qui permettent de distinguer l'oxyde négatif qui a engendré le sel. Nous devons nécessairement faire aussi l'inverse, c'est-à-dire, grouper les sels d'après le radical positif qu'ils contiennent, car les sels qui ont même radical de base ont aussi des caractères chimiques semblables et il est aussi essentiel de déterminer quel est l'oxyde positif qui se trouve dans un sel donné. Nous adopterons, dans cette étude, la classification que nous avons admise pour l'étude des oxydes positifs, c'est-à-dire que nous les diviserons en trois grandes catégories :

Digitized by Google

1°. Sels dont le radical positif appartient à une base monatomique.
2°. Sels dont le radical positif appartient à une base biatomique.
3°. Sels dont le radical positif est celui d'un oxyde positif triatomique.
Ces catégories seront divisées en séries, et chaque série subdivisée elle-même en groupes comme les oxydes positifs.

I. — *SELS OXYGÉNÉS A RADICAL POSITIF MONATOMIQUE.*

§ 894. Ces sels sont formés par la double décomposition d'un oxyde positif monatomique ; ils dérivent donc de l'eau en remplaçant l'hydrogène à la fois par un radical négatif et par un radical positif monatomique.

Nous les diviserons en six séries correspondant aux six séries des oxydes positifs monatomiques :

A. — La *série potassique.*
B. — La *série barytique.*
C. — La *série ferrique.*
D. — La *série stannique.*
E. — La *série cuivrique.*
F. — La *série platinique.*

A. — SÉRIE POTASSIQUE.

§ 895. Nous rangeons dans cette série six genres de sels :
1°. Les *sels de potassium.*
2°. Les *sels de sodium.*
3°. Les *sels de lithium.*
4°. Les *sels d'ammonium.*
5°. Les *sels de rubidium.*
6°. Les *sels de cœsium.*

1° — SELS DE POTASSIUM.

§ 896. Les de potassium ont pour radical positif le radical potassium (K).

Les sels de potassium sont incolores ; il sont généralement très-solubles dans l'eau, et ne sont pas décomposés par la chaleur. On les reconnait aux caractères suivants :

Le fluorure de silicium et d'hydrogène produit, dans leur solution, un précipité blanc translucide de fluorure de silicium et de potassium $Fl^6\left\{\begin{matrix}Si^2\\K^2\end{matrix}\right.$

Ils ne sont pas précipités par le sulfure d'hydrogène, les alcalis et les sels de carbonyle alcalins.

Le *chlorure de platinicum* (Cl^2,Pl) donne, dans leur solution, un précipité jaune de chlorure multiple de platinicum et de potassium $Cl^3\left\{\begin{matrix}Pl\\K\end{matrix}\right.$ fort peu soluble dans l'eau et complètement insoluble dans l'alcool.

L'*oxyde de perchloryle* y forme un précipité blanc d'oxyde de perchloryle et de potassium $O\left\{\begin{matrix}ClO^3\\K\end{matrix}\right.$.

L'*oxyde de sulfuryle et d'aluminicum* donne, dans la solution des sels de potassium, un précipité blanc cristallin d'alun $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\K\\2/3Al\end{matrix}\right.$.

L'*acide tartrique* ajouté en excès à la solution des sels de potassium, y forme un précipité blanc cristallin de bitartrate de potassium soluble dans une grande quantité d'eau.

L'*acide carbazotique* y produit un précipité jaune cristallin.

Au *chalumeau*, sur le fil de platine, les sels de potassium colorent la flamme extérieure en violet, mais la moindre trace de soude masque cette coloration.

Nous allons examiner les principaux sels de potassium.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE POTASSIUM.

§ 897. *Oxyde de nitryle et de potassium.* = $O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right.$.

Ce sel est connu sous les noms de : *azotate de potasse*, *azotate potassique*, *nitre*, *salpêtre*.

Le salpêtre s'obtient par l'action de l'oxyde de nitryle sur la potasse ou l'oxyde de carbonyle et de potassium. La liqueur évaporée laisse déposer des cristaux qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation.

Le nitre pur est incolore, possède une saveur fraiche, piquante, légèrement amère; sa densité varie de 1,933 à 2,10 quand il est cristallisé. Quand il cristallise dans des solutions aqueuses d'un certain volume, de 4000 litres au moins, les cristaux sont des prismes hexaédriques dont quatre faces sont étroites et deux larges; ces dernières sont terminées en angles dièdres. Les cristaux sont anhydres et présentent une multitude de canolures qui retiennent de l'eau-mère mécaniquement, celle-ci retient les sels étrangers et les abandonne au salpêtre pendant la dessication. Si la quantité d'eau dans laquelle le salpêtre est en dissolution est d'environ 500 à 600 litres, il cristallise en aiguilles irrégulières, rayées et souvent creuses, qui ne retiennent pas d'eau-mère. La même forme cristalline se produit, mais en grains très-petits et quelque soit le volume de

la solution, quand on agite et quand on trouble la cristallisation en la brassant sans cesse. La cassure rayonnée est un indice de sa pureté.

Lorsqu'on soumet le salpêtre à l'action de la chaleur, il se fond vers 350° et se prend par le refroidissement en une masse blanche, opaque, dure, à cassure rayonnée et facile à pulvériser. Vers 380°, il commence à se décomposer, il perd de son oxygène et donne les produits résultant de la décomposition des sels de nitryle (§ 741).

Le salpêtre coulé et le salpêtre en gros cristaux n'attirent pas l'humidité; mais quand il est réduit en poudre ou bien lorsqu'il est en petits cristaux, il absorbe une quantité d'humidité qui ne dépasse pas 1 pour cent.

Le salpêtre se dissout dans l'eau proportionnellement à la température. D'après Guay-Lussac :

100 parties d'eau dissolvent à	0° . . .	13,3 de nitre.
»	»	24° . . . 38,4	»
»	»	50°7. . . 97,4	»
»	»	79°7. . .169,7	»
»	»	97°7. . .236,0	»
»	»	115°9. . .335,0	»

Cette solubilité est modifiée par la présence d'autres sels et notamment par le chlorure de sodium, l'eau contenant du chlorure de sodium en dissout plus que l'eau pure; sa solubilité est augmentée à toute température de 1/7 à 1/8 du contenu en chlorure de sodium, parce qu'il se produit une double décomposition, il se forme du chlorure de potassium et de l'oxyde de nitryle et de sodium plus soluble que l'oxyde de nitryle et de potassium.

§ 898. *Etat naturel.* — Le nitre se forme continuellement dans la nature. On le trouve dans certaines localités et surtout dans les pays chauds; le nitre semble se produire à la surface du sol; lorsque les pluies surviennent, le nitre est dissout, l'évaporation, qui se fait ensuite à la surface, force cette dissolution à remonter par l'effet capillaire des terres et le nitre s'y accumule en grande quantité dans les couches superficielles. Pour l'en retirer, il suffit d'enlever la terre sur une profondeur de quelques centimètres, de la traiter par l'eau et de placer la dissolution dans de grands bassins pour faire cristalliser le nitre par l'évaporation à la chaleur solaire. Les Indes en fournissent une grande quantité, il est en petits cristaux aiguillés, d'un blanc-grisâtre, contenant 6 à 8 pour cent de matières terreuses, de sels de sulfuryle et de chlorures alcalins; on le connait dans le commerce sous le nom de *nitre brut des Indes*. On connait en Normandie des localités où le nitre se forme spontanément, ce sont des grottes dont les ouvertures sont exposées au nord et qui servent de caves, d'étables et même d'habitations. Il a été constaté que, dans notre pays, le nitre se forme dans les étables, à la surface des vieux murs; à Paris, on recueille les vieux matériaux pour en retirer le nitre. On a aussi formé des nitrières artificielles, en exposant à l'air un mélange de matières animales en décomposition et de sels de carbonyle à base forte comme la potasse, la chaux et la magnésie.

Digitized by Google

Les chimistes ne sont pas encore d'accord sur l'explication de la formation du nitre naturel. La plus probable, c'est que la nitrification est produite par la combustion lente do l'ammoniaque que dégagent toutes les matières organiques azotées en décomposition. On peut citer à l'appui de cetto théorie que, lorsqu'on fait passer de l'ammoniaque en excès sur du manganyle ou do l'oxyde de ferricum chauffé au rouge, on obtient uno grande quantité d'oxyde de nitryle et d'ammonium. Cette théorie, qui explique très-bien la production du salpêtro dans les endroits exposés aux émanations animales, n'explique pas sa formation dans les pays chauds.

D'autres admettent que l'azote et l'oxygène sont susceptibles de se combiner dans certaines circonstances, par exemple en présence des matieres poreuses et des sels de carbonyle à base forte; et ils admettent que la décomposition spontanéo des matières animales donne lieu à de l'oxyde de carbonyle et d'ammonium, l'azote et l'oxygène donnerait lieu à de l'oxyde de nitryle qui produirait de l'oxyde de nitryle et d'ammonium. Ce sel réagirait sur les sels de carbonyle à base de chaux et de magnésie et formerait des sels de nitryle de ces bases, ainsi que de l'oxyde de carbonyle et d'ammonium qui recommencerait la premiere réaction.

Nous no décrirons pas la fabrication du salpêtre, co serait sortir de notro programme.

Pour terminer, nous dirons seulement que le salpêtre est employé pour la fabrication do la poudro. La poudre est un mélange intime en certaines proportions de salpêtre, de soufre et de charbon de bois, le tout réduit en poudre tres-fine; on en fait une pâte que l'on réduit ensuite en grains ronds et anguleux. Lorsqu'un tel mélange s'enflamme, il se produit une réaction très-vive, il se développe instantanément une masse de gaz à une tension très-élevée; ces gaz, comprimés dans un petit espace, exercent une pression considérable contre les parois, et si l'une de ses parois est mobile, elle peut être projetée avec une grande force. Les réactions qui se produisent sont celles que nous avons exposées dans l'action du carbone et du soufre sur les sels do nitryle (§§ 743 et 747).

Dans la poudre de guerre le mélange est fait dans les proportions de 4 molécules de salpêtre, 3 molécules de carbone et 1 molécule de soufre. Alors, le salpêtre se décompose en présence du soufre et il se forme de l'azote et do l'oxyde de sulfuryle et de potassium (§ 743) :

$$2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right. = 2\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. + \frac{2\,Az.Az}{5\,O.O}$$

$$3\,O.O + S.S = 2\,O.SO^2$$

$$2\,O.SO^2 + 2\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. = 2\,O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right.$$

Mais l'oxyde de sulfuryle et de potassium est transformé par le charbon en sulfure de potassium ($S\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.$) et en anhydride de carbonyle (O,CO), (§ 786).

Digitized by Google

La poudre de mine est formée par un mélange de 10 molécules de salpêtre, 9 molécules de carbone et 5 molécules de soufre. Alors les phénomènes qui se passent sont les mêmes que les précédents, mais outre l'anhydride de carbonyle, il se produit aussi du carbonyle. Si l'on fait un mélange de 48 molécules de salpêtre, 10 molécules de soufre et 27 molécules de charbon, les mêmes réactions se produisent encore, mais comme le nitre est en plus forte proportion que dans les mélanges précédents, une partie de l'oxyde de carbonyle se combine avec de la potasse pour former de l'oxyde de carbonyle et de potassium.

§ 899. *Oxyde de binitryle et de potassium* $= O\left\{\begin{matrix} AzO \\ K \end{matrix}\right.$.

Nous avons vu, (§ 742), qu'il se forme lorsqu'on soumet le sel de nitryle à l'action d'une chaleur modérée. On l'obtient encore en faisant passer dans une dissolution de potasse le mélange gazeux obtenu par l'action de l'oxyde de nitryle sur l'amidon ; ou bien en dissolvant du nitryle dans la potasse, dans ce dernier cas, on obtient un mélange de sel de nitryle et de sel de binitryle.

Le meilleur moyen de l'obtenir pur, consiste à décomposer l'oxyde de binitryle et d'argent par le chlorure de potassium.

Ce sel est incolore, déliquescent, il cristallise difficilement.

§ 900. *Oxyde de perchloryle et de potassium.* $= O\left\{\begin{matrix} ClO^3 \\ K \end{matrix}\right.$.

On peut préparer ce sel par plusieurs procédés :

1°. En soumettant le sel de chloryle à l'action de la chaleur (§ 758). La production du sel de perchloryle s'annonce par la formation d'un corps blanc qui fond plus difficilement que le sel de chloryle. On opère dans une capsule de porcelaine ou de platine et on pèse de temps en temps ; on arrête l'opération quand le sel a perdu 8 à 8 1/2 pour cent de son poids. On traite la masse par l'eau bouillante et le sel de perchloryle cristallise par refroidissement.

2°. En précipitant un sel de potassium par l'oxyde de perchloryle.

3°. En traitant l'oxyde de chloryle et de potassinm par l'oxyde de sulfuryle :

$$3O\left\{\begin{matrix} ClO^3 \\ K \end{matrix}\right. + O^3\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. = \frac{O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ K^2 \end{matrix}\right.}{O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.} + \frac{O\left\{\begin{matrix} ClO^3 \\ K \end{matrix}\right.}{ClO^2, ClO^2}$$

On doit opérer sur une petite quantité à la fois et entourer le vase de glace, car la chaleur dégagée peut faire détoner le chloryle.

L'oxyde de perchloryle et de potassium se présente en cristaux blancs ; il est peu soluble dans l'eau, 55 parties de ce liquide à 15° n'en dissolvent qu'une partie, il est insoluble dans l'alcool. Il est décomposé à la chaleur rouge (§ 757) surtout en présence de l'oxyde de cupricum et du manganyle. L'oxyde de sulfuryle concentré le dissout sans coloration.

Digitized by Google

§ 901. *Oxyde de chloryle et de potassium* $= O\begin{cases} ClO^2 \\ K \end{cases}$.

On prépare ce sol en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée de potasse, jusqu'à saturation :

$$6\,O\begin{cases} K \\ K \end{cases} + 3\,Cl,Cl = 5\,Cl,K + \frac{O\begin{cases} ClO^2 \\ K \end{cases}}{3O\begin{cases} H \\ H \end{cases}}$$

On développe le chlore dans un ballon A (fig. 2), le gaz se lave dans uu flacon B, puis il se rend dans un flacon C contenant la dissolution de potasse ou d'oxyde de carbonyle et de potassium. Comme le tube de dégagement pourrait s'obstruer par les cristaux de sels qui se produisent, on engago le tube de dégagement *a b* dans un tube *cd* de 15 millimètres de diametre et qui descend jusque près du fond du flacon C et que l'on peut facilement déboucher à l'aide d'uno baguette en verro qu'on introduit par l'ouverture c.

L'oxyde de chloryle et de potassium cristallise en lames hexagonales d'un aspect nacré. Il est inaltérable à l'air. Il ne contient pas d'eau de cristallisation. Il est soluble dans l'eau :

100 parties d'eau à	0°	en dissolvent	3,33	parties.
»	13°22	»	5,60	»
»	15°37	»	6,03	»
»	24°43	»	8,44	»
»	35°02	»	12,05	»
»	49°08	»	18,96	»
»	74°89	»	35,40	»
»	104°78	»	60,24	»

Il est insoluble dans l'alcool.

L'oxydo de chloryle et de potassium présente tous les caractères des sels de chloryle et quo nous avons énoncés aux § 758, 759, 760 et 762. La présence de quelques oxydes, tels quo l'oxyde de cupricum et le manganyle, facilite sa décomposition par la chaleur et alors il no se produit pas de sel de perchloryle. Un mélange de sulfure d'antimonicum et d'oxyde de chloryle et de potassium détone avec violence, si, après l'avoir enfermé dans du papier, on le frappo avec un marteau ; il se comporte de même avec lo sulfure de potassium, le sulfure de mercuricum, lo sucre, etc.

Ce sel no reçoit, dans l'industrie, d'autro application que celle de la fabrication des allumettes chimiques.

§ 902. *Oxyde de chlore et de potassium* $= O\begin{cases} Cl \\ K \end{cases}$.

On l'obtient en faisant passer un courant de chlore en excès dans une dissolution froide et étendue de potasse ou d'oxyde de carbonyle et de potassium :



$$2\,O\begin{cases}K\\H\end{cases} + Cl,Cl = Cl,K + \frac{O\begin{cases}Cl\\K\end{cases}}{O\begin{cases}H\\H\end{cases}}$$

La liqueur ainsi obtenue renferme en dissolution un mélange de chlorure de potassium et d'oxyde de chlore et de potassium ; elle est connue sous le nom d'*eau de javelle*, elle détruit les substances organiques végétales et décolore les matières colorantes. Elle est très-peu stable, elle possède une odeur de chlore ; on l'emploie pour le blanchiment.

§ 903. *Oxyde de brômyle et de potassium* $= O\begin{cases}BrO^2\\K\end{cases}$

On le prépare en saturant par du brôme une solution concentrée de potasse, il se produit du brômure de potassium qui reste en solution et de l'oxyde de brômyle et de potassium qui se précipite en écailles ou en aiguilles incolores :

$$6\,O\begin{cases}K\\H\end{cases} + 3\,Br,Br = 5\,Br,K + \frac{O\begin{cases}BrO^2\\K\end{cases}}{3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}}$$

Ce sel décrépite à la chaleur, et vers 350° il se décompose en brômure de potassium et oxygène.

§ 904. *Oxyde de periodyle et de potassium* $= O\begin{cases}IoO^3\\K\end{cases}$.

On l'obtient en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution d'oxyde d'iodyle et de potassium contenant un grand excès d'alcali.

§ 905. — *Oxyde d'iodyle et de potassium* $= O\begin{cases}IoO^2\\K\end{cases}$.

On le prépare comme le sel de brômyle en saturant par l'iode une solution concentrée de potasse. On l'obtient encore en chauffant modérémment un mélange d'iodure de potassium et d'oxyde de chloryle et de potassium :

$$Io,K + O\begin{cases}ClO^2\\K\end{cases} = Cl.K + O\begin{cases}IoO^2\\K\end{cases}$$

Ce sel est blanc ; il est peu soluble dans l'eau, 13 parties d'eau à 14° n'en dissolvent qu'une partie, il est insoluble dans l'alcool. La chaleur le décompose en iodure de potassium et oxygène et il se dégage aussi un peu de vapeurs d'iode.

On connait aussi des sels acides. Lorsqu'on mêle de l'oxyde de nitryle ou du chlorure d'hydrogène avec une dissolution du sel neutre saturée à chaud, il cristallise, par refroidissement, un sel incolore qui a pour formule

$$O^3\begin{cases}(IoO^2)^3\\K\\H^2\end{cases}.$$

Digitized by Google

Lorsqu'on traite une dissolution du sel neutre saturée à chaud par une quantité d'oxyde d'iodyle égale à celle qui s'y trouve, il cristallise par le refroidissement un autre sel acide dont la formule est :

$$O^2\begin{cases}(IoO^2)^2\\K\\H\end{cases}.$$

§ 906. *Oxyde de bisulfuryle et de potassium* $= O^2\begin{cases}SO\\K^2\end{cases}$

On le prépare en faisant passer un courant d'anhydride de bisulfuryle dans une solution de potasse ou d'oxyde do carbonyle et de potassium, en évitant d'employer le gaz en excès.

Ce sel est blanc, il décrépite au feu, il absorbe rapidement l'oxygène de l'air pour se transformer en sel de sulfuryle. Il cristallise en octaëdres à base rhomboïdale avec 2 molécules d'eau do cristallisation.

Si l'on sature la solution précédente par lo gaz anhydride de bisulfuryle, on n'obtient plus le sel neutre, mais un sel acide qui a pour formule: $O^2\begin{cases}SO\\K\\H\end{cases}$ et qui peut être obtenu anhydre ou en combinaison avec l'eau.

§ 907. *Oxyde de sulfuryle et de potassium* $= O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases}$

On l'obtient en saturant par l'oxyde de sulfuryle une dissolution de potasse ou d'oxyde de carbonyle et de potassium et évaporant. On obtient ainsi des cristaux incolores, anhydres, d'une grande dureté, croquant sous la dent. Ils décrépitent par l'action de la chaleur et se fondent sans altération à la chaleur rouge. Ce sel est soluble dans l'eau :

100 parties d'eau	à 0°	dissolvent	8,5	d'oxyde de sulfuryle et de potassium
"	10°	"	10,2	" "
"	25°	"	12,7	" "
"	50°	"	16,8	" "
"	100°	"	25,3	" "

L'oxyde de sulfuryle et de potassium est insoluble dans l'alcool concentré; il est insoluble dans une dissolution concentrée de potasse.

L'oxyde de sulfuryle et de potassium peut se combiner avec une molécule d'eau, on obtient ce sel hydraté en exposant à l'air une dissolution de sel do bisulfuryle et do sel d'oxy-sulfure de sulfuryle; il perd cette eau au milieu de l'eau bouillante (Pélouze).

Le sel neutre peut se combiner avec une molécule d'oxyde négatif pour former un sel acide qui a pour formule $O^2\begin{cases}SO^2\\K\\H\end{cases}$. On l'obtient en ajoutant un excès d'oxyde de sulfuryle dans une dissolution du sel neutre et faisant évaporer. Ce sel possède uno saveur acide. Chauffé à 208°, il fond sans se décomposer; à une plus haute température il perd de l'oxyde de sulfuryle et il reste le sel neutre; l'alcool lui enlève également l'oxyde de

sulfuryle et le transforme en sel neutre. Ce sel est soluble dans deux parties d'eau froide et une partie d'eau bouillante.

§ 908. Si l'on fait passer du binitryle dans une dissolution d'oxyde de sulfuryle et de potassium refroidie à une température de — 10° à — 20° et contenant un excès de potasse, il se dépose, au bout de quelque temps, des cristaux d'un nouveau sel qui est nommé par les chimistes *nitrosulfate de potasse*. Sa formule brute est $SO^5Az^2K^2$; nous le faisons dériver du type conjugué oxy-azoture d'hydrogène $\begin{matrix} O \\ Az \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H^2 \\ H^3 \end{matrix}\right.$, en remplaçant l'hydrogène à la fois par les radicaux nitryle, sulfuryle et potassium et sa formule devient :

$$\begin{matrix} O \\ Az \end{matrix}\left\{\begin{matrix} AzO^2 \\ SO^2 \\ K^2 \end{matrix}\right.$$

Ce sel se décompose facilement dans l'eau, par le simple contact de certains corps tels que le platine, l'argent divisé, l'oxyde d'argent, etc., ou bien en élevant la température. Dans cette décomposition, il se produit du tétranitryle et un sel de sulfuryle :

$$\begin{matrix} O \\ Az \end{matrix}\left\{\begin{matrix} AzO^2 \\ SO^2 \\ K^2 \end{matrix}\right. + \begin{matrix} O \\ Az \end{matrix}\left\{\begin{matrix} AzO^2 \\ SO^2 \\ K^2 \end{matrix}\right. = Az^2O,Az^2O + 2O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ K^2 \end{matrix}\right.$$

Lorsqu'on fait passer un courant d'anhydride de bisulfuryle dans une dissolution d'oxyde de binitryle et de potassium, on donne naissance à un grand nombre de nouveaux sels, dont la composition varie avec les proportions des substances employées. Ces sels dont on doit la découverte à M. Frémy, ont été appelés *sels sulfazotés*. Ces sels sont engendrés par des oxydes négatifs multiples dont la formule générale peut être représentée par :

$$O^x\left\{\begin{matrix} (AzO)^y \\ (SO)^z \\ H^6 \end{matrix}\right.$$

Ce sont donc des oxydes négatifs renfermant à la fois les radicaux binitryle et sulfuryle et contenant 6 atomes d'hydrogène basique capables d'être remplacés par un radical de base. Ces termes peuvent être formulés de la manière suivante :

$$O^5\left\{\begin{matrix} (AzO)^2 \\ SO \\ H^6 \end{matrix}\right.$$

$$O^6\left\{\begin{matrix} (AzO)^2 \\ (SO)^2 \\ H^6 \end{matrix}\right.$$

$$O^7\left\{\begin{matrix} (AzO)^2 \\ (SO)^3 \\ H^6 \end{matrix}\right.$$

Digitized by Google

$$O^8\begin{cases}(AzO)^2\\(SO)^4\\H^6\end{cases}$$

$$O^9\begin{cases}(AzO)^2\\(SO)^5\\H^6\end{cases}$$

$$O^{10}\begin{cases}(AzO)^2\\(SO)^6\\H^6\end{cases}$$

$$O^{11}\begin{cases}(AzO)^2\\(SO)^7\\H^6\end{cases}$$

$$O^{12}\begin{cases}(AzO)^2\\(SO)^8\\H^6\end{cases}$$

Le troisième, le quatrième, le cinquième et le huitième terme ont seuls été isolés. L'hydrogène basique peut être remplacé par son équivalent de radical de base pour former des sels dont les formules sont :

$$O^7\begin{cases}(AzO)^2\\(SO)^3\\K^6\end{cases} + 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} \text{ ... sel neutre.}$$

$$O^8\begin{cases}(AzO)^2\\(SO)^4\\K^6\end{cases} + 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} \text{ ... sel neutre.}$$

$$O^9\begin{cases}(AzO)^2\\(SO)^5\\K^6\end{cases} + 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} \text{ ... sel neutre.}$$

$$O^9\begin{cases}(AzO)^2\\(SO)^5\\K^4\\H^2\end{cases} + 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} \text{ ... sel acide.}$$

$$O^{13}\begin{cases}(AzO)^2\\(SO)^8\\K^8\end{cases} + 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} \text{ ... sel neutre.}$$

Ces acides sont décomposés, par une légère chaleur ou par l'action de l'eau bouillante, en oxyde de sulfuryle et ammoniaque, il se dégage en même temps de l'oxygène ou de l'anhydride de bisulfuryle. Ces acides ne peuvent former des sels qu'avec les bases puissantes comme la potasse.

§ 909. *Oxy-sulfure de sulfuryle et de potassium* $= \begin{matrix}O\\S\end{matrix}\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases}$.

On l'obtient en faisant digérer le sel de bisulfuryle neutre avec du soufre, et faisant évaporer. Ce sel se présente en cristaux volumineux, incolores, déliquescents. Il est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Il renferme 2 molécules d'eau de cristallisation.

Digitized by Google

§ 910. *Oxyde de dithionyle et de potassium* $= O^2\left\{\begin{matrix}S^2O^4\\K^2\end{matrix}\right.$

On le prépare en précipitant le sel de baryum correspondant par l'oxyde de sulfuryle et de potassium. On obtient, par l'évaporation de la liqueur, de beaux cristaux anhydres, solubles dans l'eau, inaltérables à l'air.

§ 911. *Oxyde de bisélényle et de potassium* $= O^2\left\{\begin{matrix}SeO\\K^2\end{matrix}\right.$

Le sel neutre s'obtient en saturant une dissolution de potasse par de l'oxyde de bisélényle. Ce sel est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. En sursaturant la liqueur on pourra obtenir des sels acides dont les formules sont :

$$O^2\left\{\begin{matrix}SeO\\K\\H\end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad O^4\left\{\begin{matrix}2\,SeO\\K\\H^3\end{matrix}\right.$$

§ 912. *Oxyde de sélényle et de potassium* $= O^2\left\{\begin{matrix}SeO^2\\K^2\end{matrix}\right.$.

Il ressemble au sel de sulfuryle; on l'obtient en faisant détoner du nitre avec du sélénium, en reprenant la masse par l'eau et faisant cristalliser.

§ 913. *Oxyde de bitelluryle et de potassium* $= O^2\left\{\begin{matrix}TeO\\K^2\end{matrix}\right.$

Berzélius l'a obtenu en faisant fondre de l'oxyde de bitelluryle avec de l'oxyde de carbonyle et de potassium en quantité nécessaire; la masse se fond et par refroidissement donne des cristaux volumineux peu solubles dans l'eau froide. En employant 1 fois ou 2 fois autant d'oxyde de bitelluryle, il a obtenu des sels acides :

$$O^2\left\{\begin{matrix}TeO\\K\\H\end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad O^4\left\{\begin{matrix}2\,TeO\\K\\H^3\end{matrix}\right.$$

§ 914. *Oxyde de telluryle et de potassium* $= O^2\left\{\begin{matrix}TeO^2\\K^2\end{matrix}\right.$

On l'obtient en mêlant de l'oxyde de telluryle avec une dissolution concentrée de potasse; en refroidissant la liqueur en dessous de zéro, il se dépose des cristaux contenant 25 pour cent d'eau de cristallisation, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. En employant les quantités atomiques nécessaires d'oxyde de telluryle et de potasse, Berzélius a obtenu les sels acides :

$$O^2\left\{\begin{matrix}TeO^2\\K\\H\end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad O^4\left\{\begin{matrix}2\,TeO^2\\K\\H^3\end{matrix}\right.$$

§ 915. *Oxyde de carbonyle et de potassium* $= O^2\left\{\begin{matrix}CO\\K^2\end{matrix}\right.$.

L'oxyde de carbonyle et de potassium est un sel incolore, d'une saveur âcre un peu caustique ; il est soluble dans son poids d'eau ; une dissolution très-concentrée à chaud, abandonne par le refroidissement des cristaux

renfermant 20 pour cent ou 2 molécules d'eau de cristallisation; il est insoluble dans l'alcool. Ce sel se fond à la chaleur rouge sans décomposition. Si l'on fait passer de la vapeur d'eau sur ce sel chauffé au rouge, il se produit de l'oxyde de potassium et un dégagement d'anhydride de carbonyle :

$$O^2\left\{\begin{matrix}CO\\K^2\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2\,O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. + O,CO$$

Le carbone le décompose au rouge, il se dégage de l'anhydride de carbonyle et du potassium réduit (§§ 513 et 803).

L'oxyde de carbonyle et de potassium se trouve dans le règne végétal. Les végétaux renferment des acides organiques combinés à la potasse, à la chaux, à la magnésie, etc. Par l'incinération, les acides organiques sont détruits et remplacés par l'oxyde de carbonyle. En traitant donc ces cendres par l'eau chaude on enlève les sels solubles qui sont des sels de potassium à radical négatif carbonyle, sulfuryle et phosphoryle, ainsi que du chlorure de potassium et une faible quantité de sels de sodium. L'évaporation à sec de cette dissolution fournit un produit appelé *salin*, et la calcination au rouge de ce dernier donne la substance connue dans le commerce sous le nom de *potasse brute*. On purifie cette potasse en la dissolvant dans l'eau et en concentrant la dissolution, les sels étrangers cristallisent les premiers, on les enlève; la liqueur restante donne, par l'évaporation, la *potasse raffinée*.

L'oxyde de carbonyle et de potassium ainsi obtenu n'est pas pur, le sel pur s'obtient en projetant, dans un vase en fonte chauffé au rouge, un mélange de 1 partie de bitartrate de potasse et de 2 parties de nitre. Ce dernier se décompose en oxyde de potassium, azote et oxygène qui brûle le carbone formé par la décomposition de la matière organique, l'oxyde de carbonyle produit se combine à la potasse :

$$2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right. = 2\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. + \frac{2\,Az,Az}{11\,O,O}$$

Nitre.

$$2\,O^2\left\{\begin{matrix}C^4H^4O^4\\K\\H\end{matrix}\right. + 2\,O^2\left\{\begin{matrix}C^4H^4O^4\\K\\H\end{matrix}\right. = 2\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. + \frac{10\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + 6\,O,CO}{5\,C,C}$$

Bitartrate de potasse.

$$5\,C,C + 10\,O.O = 10\,O,CO$$

$$4\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. + 4\,O,CO = 4\,O^2\left\{\begin{matrix}CO\\K^2\end{matrix}\right.$$

On l'obtient plus pur encore en calcinant, dans un creuset de platine, l'oxyde d'oxalyle et de potassium :

$$O^2\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\K^2\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\K^2\end{matrix}\right. = 2\,O^2\left\{\begin{matrix}CO\\K^2\end{matrix}\right. + CO,CO$$

Digitized by Google

§ 916. *Oxyde de chrômyle et de potassium* $= O^2 \left\{ \begin{matrix} Cr^2O^2 \\ K^2 \end{matrix} \right.$

On prépare ce sel en chauffant au rouge, dans un creuset en terre réfractaire, un mélange de 1 partie de nitre et 2 parties de fer chrômé réduit en poudre fine. Le fer chrômé est de l'oxyde de chrômicum et de ferrosum, sa formule est :

$$O^2 \left\{ \begin{matrix} Cr^2 \\ Fe \end{matrix} \right.$$

Le nitre est décomposé par la chaleur, en oxyde de potassium, azote et oxygène. Ce dernier oxyde l'oxyde de chrômicum qu'il transforme en oxyde de chrômyle qui, avec l'oxyde de potassium, donne de l'oxyde de chrômyle et de potassium. On reprend par l'eau qui laisse indissout de l'oxyde de ferricum; par l'évaporation du liquide on obtient des cristaux jaunes d'oxyde de chrômyle et de potassium. Mais ces cristaux ne sont pas purs, ils contiennent de la silice et de l'alumine provenant du minerai et aussi de l'appareil qui est en argile. Pour les purifier, on ajoute à la liqueur de l'oxyde d'acétyle jusqu'à ce qu'elle soit acide, le sel de chrômyle neutre est ainsi transformé en sel acide; il se dépose de la silice. On fait cristalliser et on purifie les cristaux par une seconde cristallisation. On transforme ce sel de chrômyle acide en sel de chrômyle neutre en le dissolvant dans l'eau et en saturant l'excès d'acide par une dissolution d'oxyde de carbonyle et de potassium.

On peut encore obtenir ce produit en remplaçant le nitre par de l'oxyde de carbonyle et de potassium, mais alors il faut faire intervenir l'action de l'air.

L'oxyde de chrômyle et de potassium se présente sous la forme de beaux cristaux anhydres, jaunes. Il est très-soluble dans l'eau; l'eau froide en dissout plus du double de son poids; l'eau chaude en dissout une plus grande quantité; cette dissolution est rouge-orangé.

Le sel acide ou sel de bichrômyle a pour formule $O^2 \left\{ \begin{matrix} Cr^2O^2 \\ H \\ K \end{matrix} \right.$, il se prépare comme nous venons de le dire. Il se présente sous forme de beaux cristaux très-volumineux d'un rouge orangé très-foncé qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation. Il est soluble dans 10 parties d'eau froide et dans une quantité moindre d'eau bouillante. On emploie ce sel en teinture et dans les fabriques de toiles peintes.

917. *Oxyde de vanadyle et de potassium* $= O^2 \left\{ \begin{matrix} Vd^2O^2 \\ K^2 \end{matrix} \right.$

On l'a obtenu en calcinant le minérai contenant l'oxyde de vanadyle avec un sel de carbonyle alcalin et du nitre. Il est soluble mais lentement dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude.

On peut combiner une nouvelle quantité d'oxyde de vanadyle au sel neutre pour former un sel acide qui a pour formule le $O^2 \left\{ \begin{matrix} Vd^2O^2 \\ K \\ H \end{matrix} \right.$; Berzélius a

obtenu ce dernier en ajoutant un excès d'oxyde d'acétyle à la dissolution du sel neutre, concentrant la liqueur, puis en y versant de l'alcool qui précipite l'oxyde de bivanadyle et de potassium. Il est orangé, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'acool.

§ 918. *Oxyde de vanidicum et de potassium* $= O^3\begin{cases}Vd^2\\K^2\end{cases}$

On obtient ce sel en ajoutant un petit excès de potasse à une dissolution chaude de chlorure de vanadicum; par le refroidissement, il se dépose en écailles brunâtres, qu'on lave avec de l'alcool absolu, puis que l'on dessèche entre du papier buvard. Il est inatérable à l'air, soluble dans l'eau.

§ 919. *Oxyde de molybdyle et de potassium* $= O^2\begin{cases}Mo^2O^2\\K^2\end{cases}$

On le prépare par voie directe, il est inaltérable à l'air, soluble dans l'eau; si l'on fait passer un courant de chlore dans sa dissolution concentrée, il se précipite une poudre blanche qui est un sel acide $O^2\begin{cases}Mo^2O^2\\K\\H\end{cases}$ très-peu soluble dans l'eau.

§ 920. *Oxyde de tungstyle et de potassium* $= O^2\begin{cases}Tg^2O^2\\K^2\end{cases}$

On l'obtient en dissolvant de l'oxyde de tungstyle dans une dissolution chaude de potasse; par l'évaporation, le sel se précipite en petits cristaux blancs, déliquescents, solubles dans l'eau.

§ 921. *Oxyde de manganyle et de potassium* $= O^2\begin{cases}Mn^2O^2\\K^2\end{cases}$

Nous avons vu (§ 434 et 820) qu'on préparait ce sel en calcinant au contact de l'air un mélange, à parties égales, de manganyle et de potasse caustique. On obtient une plus grande quantité de sel, si l'on opère dans un courant d'oxygène; à cet effet on fait une pâte avec le mélange auquel on ajoute un peu d'eau, on en fait des boulettes qu'on introduit dans un tube en verre peu fusible communiquant avec une cornue renfermant de l'oxyde de chloryle et de potassium.

§ 922. *Oxyde de permanganyle et de potassium* $= O^2\begin{cases}Mn^4O^6\\K^2\end{cases}$

Pour préparer ce sel, on fait un mélange de 1 partie de manganyle avec 1 partie d'oxyde de chloryle et de potassium. On dissout 1 1/4 partie de potasse dans la plus petite quantité d'eau possible, et on y ajoute le mélange précédent. On dessèche la pâte dans une capsule de porcelaine, puis on chauffe la matière lentement au rouge sombre dans un creuset de terre. On reprend la masse par l'eau, on fait bouillir la liqueur et on la filtre à travers un tampon d'amiante; on la concentre, et par le refroidissement elle abandonne des cristaux d'oxyde de permanganyle et de potassium. On les purifie par une nouvelle cristallisation.

Ce sel est peu soluble dans l'eau, 16 parties d'eau à 15° n'en dissolvent qu'une partie, il est plus soluble dans l'eau chaude. Lorsqu'on ajoute à la

Digitized by Google

dissolution étendue de ce sel, une dissolution concentrée de potasse, la liqueur devient violette, puis verte, le sel de permanganyle s'est changé en sel de manganyle :

$$2\,O^{3}\left\{\begin{matrix}Mn^{4}O^{3}\\K^{2}\end{matrix}\right. + 4\,O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. = 4\,O^{2}\left\{\begin{matrix}Mn^{2}O^{2}\\K^{2}\end{matrix}\right. + \frac{2\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}{O,O}$$

§ 923. *Oxyde de métastannyle et de potassium* $= O^{10}\left\{\begin{matrix}Sn^{10}O^{3}\\H^{3}\\K^{3}\end{matrix}\right.$

On l'obtient en dissolvant à froid de l'oxyde de métastannyle dans une dissolution de potasse ; la liqueur évaporée laisse un résidu incristallisable d'oxyde de métastannyle et de potassium. Les acides précipitent, de sa dissolution, de l'oxyde de métastannyle à l'état gélatineux, soluble dans l'ammoniaque ; mais si l'on chauffe la liqueur, l'oxyde de métastannyle perd de l'eau de cristallisation et devient insoluble dans l'ammoniaque.

§ 924. *Oxyde de stannyle et de potassium* $= O^{2}\left\{\begin{matrix}Sn^{2}O\\K^{2}\end{matrix}\right.$

On l'obtient en calcinant le sel de métastannyle avec un excès de potasse dans un creuset d'argent. On s'assure que la réaction est complète en prenant une certaine quantité de matière, la dissolvant dans l'eau, et y versant un excès d'oxyde de nitryle ; l'oxyde de stannyle, qui se précipite d'abord, se redissout, tandis que l'oxyde de métastannyle ne se redissout pas.

§ 925. *Oxyde de titanyle et de potassium* $= O^{2}\left\{\begin{matrix}Ti^{2}O\\K^{2}\end{matrix}\right.$

On l'obtient en calcinant, dans un creuset de platine, un mélange de potasse et d'oxyde de titanyle dans les proportions convenables. Ce composé est décomposé par l'eau, qui lui enlève une grande partie de la potasse.

§ 926. *Oxyde de plombyle et de potassium* $= O^{2}\left\{\begin{matrix}Pb^{2}O\\K^{2}\end{matrix}\right.$

On l'obtient en chauffant un mélange d'oxyde de plombyle et de potasse, dans un creuset d'argent. On reprend la matière par une petite quantité d'eau chaude et on décante rapidement. La liqueur abandonne, par le refroidissement, des petits cristaux octaédriques incolores et transparents d'oxyde de plombyle et de potassium renfermant 3 molécules d'eau de cristallisation. L'eau pure dissout ce sel.

§ 927. *Oxyde de phosphoryle et de potassium.* — Lorsqu'on sature l'oxyde de phosphoryle par de l'oxyde de carbonyle et de potassium, on obtient le sel acide $O^{3}\left\{\begin{matrix}PhO\\K^{2}\\H\end{matrix}\right.$ qui, par l'évaporation, se sépare en cristaux incolores, insolubles dans l'alcool. En ajoutant de l'oxyde de phosphoryle à la liqueur, on obtient l'autre sel acide $O^{3}\left\{\begin{matrix}PhO\\K\\H^{2}\end{matrix}\right.$ qui, à 200°, se trans-

Digitized by Google

forme en sel de méta-phosphoryle $O\left\{\begin{matrix}PhO^2\\K\end{matrix}\right.$. Enfin, si l'on traite les deux sels précédents par la potasse, et si l'on enlève l'excès de potasse par l'alcool, on obtient le sel neutre $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\K^3\end{matrix}\right.$, il cristallise en aiguilles déliquescentes.

§ 928. *Oxyde de phosphoricum et de potassium.* — On l'obtient en saturant l'oxyde de phosphoricum par de l'oxyde de carbonyle et de potassium, le sel obtenu est le sel acide $O^3\left\{\begin{matrix}Ph\\K^2\\H\end{matrix}\right.$, il est incristallisable, déliquescent, insoluble dans l'alcool.

§ 929. *Oxyde de phosphorosum et de potassium* $= O^2\left\{\begin{matrix}Ph\\K\\H^2\end{matrix}\right.$.

On l'obtient en faisant bouillir du phosphore avec une dissolution de potasse caustique. Il est incristallisable, soluble dans l'alcool.

§ 930. *Oxyde d'arsényle et de potassium.* — Lorsqu'on sature de l'oxyde d'arsényle par de l'oxyde de carbonyle et de potassium, on obtient, par l'évaporation, le sel acide $O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\K^2\\H\end{matrix}\right.$ en cristaux déliquescents. Si l'on ajoute un excès d'acide, il se précipite, par évaporation, des cristaux volumineux, inaltérables à l'air de l'autre sel acide $O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\K\\H^2\end{matrix}\right.$. En traitant le premier par un excès de potasse, on obtient le sel neutre $O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\K^3\end{matrix}\right.$ qui se dépose, par l'évaporation, en aiguilles déliquescentes.

§ 931. *Oxyde d'arsénicum et de potassium* $= O^3\left\{\begin{matrix}As\\K^2\\H\end{matrix}\right.$.

On l'obtient en faisant digérer de l'oxyde d'arsénicum dans un excès de potasse. Il est blanc, déliquescent, il cristallise difficilement; si l'on évapore sa dissolution à sec, on obtient une masse d'un blanc laiteux.

§ 932. *Oxyde d'antimonyle et de potassium.* — On l'obtient en chauffant au rouge, dans un creuset de terre, un mélange de 1 partie d'antimoine et de 4 parties de nitre pulvérisé. On obtient ainsi l'oxyde d'antimonyle et de potassium $O^2\left\{\begin{matrix}SbO.\\K\end{matrix}\right.$ On pulvérise la masse et on la traite par l'eau qui dissout le nitre en excès et l'oxyde de binitryle et de potassium non décomposé. On fait bouillir pendant 2 ou 3 heures avec de l'eau en ayant soin de maintenir le niveau du liquide constant en ajoutant de l'eau au fur et à mesure qu'elle s'évapore. Il reste un résidu insoluble dont la formule est $O^4\left\{\begin{matrix}SbO\\SbO.\\K^2\end{matrix}\right.$

Digitized by Google

La liqueur, évaporée à sec, laisse un résidu gommeux, incristallisable qui, désséché à l'air, a pour formule :

$$O\begin{cases}SbO^2\\K\end{cases} + 5\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

C'est de l'oxyde de méta-antimonyle et de potassium. Si l'on fait passer un courant d'oxyde de carbonyle dans sa dissolution, il se transforme dans le précédent.

Quand on calcine, dans un creuset d'argent, le sel de méta-antimonyle ou l'oxyde de méta-antimonyle avec un grand excès de potasse, si l'on traite ensuite la masse fondue avec un peu d'eau froide et si l'on évapore dans le vide, il se dépose des petits cristaux de sel de bi-antimonyle, dont la formule est :

$$O^5\begin{cases}SbO\\SbO\\K^4\end{cases}$$

Ce sel se dissout sans altération dans l'eau renfermant de la potasse en dissolution, mais l'eau pure le décompose en sel de bi-antimonyle acide peu soluble dans l'eau et base libre; la décomposition se fait instantanément si l'on fait bouillir :

$$O^5\begin{cases}SbO\\SbO\\K^4\end{cases} + 2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} = 2\,O\begin{cases}K\\H\end{cases} + O^5\begin{cases}SbO\\SbO\\K^2\\H^2\end{cases}$$

Ce sel de bi-antimonyle acide constitue, comme nous le verrons, un réactif précieux pour déceler la soude.

§ 933. *Oxyde de bore et de potassium.* — On l'obtient en combinant par voie sèche l'oxyde de bore et la potasse.

Suivant les quantités employées, on obtient des sels acides dont les formules sont :

$$O^6\begin{cases}Bo^2\\K^3\\H^3\end{cases} \ldots O^3\begin{cases}Bo\\K\\H^2\end{cases} \ldots O^9\begin{cases}Bo^3\\K\\H^6\end{cases} \ldots O^{24}\begin{cases}Bo^8\\K^3.\\H^{21}\end{cases}$$

Le premier est déliquescent, il cristallise difficilement.

§ 934. *Oxyde de silicium et de potassium.* — L'oxyde de silicium se combine avec la potasse en plusieurs proportions. La plus importante, connue sous le nom de *verre soluble*, s'obtient en calcinant, à une haute température, un mélange de 45 parties de sable blanc pur, 30 parties d'oxyde de carbonyle et de potassium et 4 à 5 parties de charbon. On reprend la masse pulvérisée par l'eau et on évapore jusqu'à ce qu'elle ait atteint une densité de 1,24 à 1,25. La solution est suffisamment concentrée et bonne pour l'usage; on s'en sert comme vernis pour rendre les corps incombustibles.

Lorsqu'on fond 1 partie de silice avec 4 parties de potasse, si l'on reprend par l'eau et si l'on évapore pour faire cristalliser, on obtient un sel qui

Digitized by Google

avoir pour formule $O^3\begin{cases}Si\\K^3\end{cases}$. — Tous ces sels ont été peu étudiés, on ne connait pas bien leur composition. Ils ont une grande tendance à former des sels doubles; tels sont le cristal et le verre de Bohême qui sont des sels de silicium doubles à radical basique potassium et plomb.

§ 935. *Oxyde d'or et de potassium.* $= O^2\begin{cases}Au\\K\end{cases} + 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$.

On l'obtient par voie directe; en évaporant la dissolution dans le vide, le sel cristallise. Ce sel est très-soluble dans l'eau qu'il colore en jaune. A la chaleur rouge, il se décompose complétement en or, oxygène et potasse. En versant dans sa dissolution de l'oxyde de bisulfuryle et de potassium, M. Fremy a obtenu un précipité jaune d'un sel double dont la formule typique est :

$$O^4\begin{cases}SO\\Au\\K^3\end{cases} + 2\,1/2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

§ 936. *Oxyde de platinicum et de potassium* $= O^2\begin{cases}Pl\\K^2\end{cases}$.

On l'obtient en dissolvant l'oxyde de platinicum dans la potasse et faisant cristalliser. On le prépare encore en chauffant un mélange de chlorure multiple de platinicum et de potassium avec une dissolution concentrée de potasse, on évapore à sec et on fond la matière, on la reprend par l'eau et on fait cristalliser.

2°. — SELS DE SODIUM.

§ 937. Les sels de sodium dérivent de l'eau en remplaçant l'hydrogène à la fois par un radical négatif et par le radical *sodium* (Na).

Les sels de sodium sont incolores, très-solubles dans l'eau ; ils ne sont pas décomposés par la chaleur rouge.

Les sels de sodium ont une grande analogie avec les sels de potassium, ils s'en distinguent en ce qu'ils ne sont précipités, ni par l'oxyde de perchloryle, ni par l'acide tartrique, ni par l'oxyde de sulfuryle et d'aluminicum, ni par le chlorure de platinicum.

Les réactions qui servent à caractériser ce genre de sels sont les suivantes :

Chauffés au chalumeau, sur le fil de platine, ils colorent la flamme en jaune.

L'oxyde de bi-antimonyle et de potassium produit, dans la solution neutre ou légèrement alcaline des sels de sodium, un précipité blanc, cristallin, dont la formation est accélérée par l'agitation. La présence de l'oxyde de carbonyle et de potassium peut empêcher la précipitation ; dans ce cas, il faut ajouter du chlorure d'hydrogène jusqu'à ce que la

Digitized by Google

liqueur ne soit plus que légèrement alcaline. Si la liqueur était acide, il faut la neutraliser par la potasse. Le sel de bi-antimonyle permet de déceler la présence de 1/300 de soude dans une liqueur, mais il faut, pour cela, que le sel soit préparé au moment de s'en servir. On place dans un verre à pied quelques grammes d'oxyde de bi-antimonyle et de potassium, on l'arrose d'un peu d'eau froide pour enlever l'excès de potasse; on décante et on répète ce lavage deux ou trois fois. Alors on fait digérer le sel acide avec de l'eau pendant quelques minutes et on filtre la liqueur qui peut alors servir de réactif.

L'*oxyde de periodyle et de potassium* en solution concentrée donne, dans la solution de ces sels, un précipité blanc d'oxyde de periodyle et de sodium peu soluble.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE SODIUM.

§ 938. Les sels de sodium présentent les mêmes caractères que les sels de potassium, nous n'examinerons que les principaux.

§ 939. *Oxyde de nitryle et de sodium* $= O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Na\end{matrix}\right.$.

Synonymie. — Nitrate de soude, nitrate sodique. — On l'obtient en traitant le sel de carbonyle par l'oxyde de nitryle :

$$O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Na^2\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}CO\\H^2\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Na\end{matrix}\right.$$

Ce sel est blanc, il cristallise en cube, il est anhydre; il est soluble dans l'eau, d'après Marx :

100 parties en	dissolvent	63,1	à	— 6°
"	"	80,0	à	0°
"	"	22,7	à	10°
"	"	55,0	à	16°
"	"	218,5	à	119°

D'après lui, l'eau en dissout donc plus à 0° qu'à la température ordinaire. Ce sel est très-hygrométrique. Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se décompose d'abord en sel de binitrylo, puis il donne de l'anhydride de sodium (§ 742).

On rencontre l'oxyde de nitryle et de sodium dans la nature, on en trouve au Pérou une couche d'une étendue de plus de 100 lieues, recouverte par une couche d'argile, on enlève cette couche, on la traite par l'eau pour en retirer le sel de nitrylo, puis on évapore la liqueur.

On emploie l'oxyde de nitryle et de sodium de préférence à l'oxyde de nitryle et de potassium pour fabriquer l'oxyde de nitryle, parce qu'il coute moins cher et parce qu'à poids égal, il donne plus d'acide, le poids ato-



mique de la soude étant plus faible que celui de la potasse. On a cherché à l'employer pour fabriquer la poudre, mais on a dû y renoncer, parce qu'il donne une poudre très-hygrométrique. On s'en sert également pour préparer l'oxyde de nitryle et de potassium, à cet effet on le traite par l'oxyde de carbonyle et de potassium :

$$O^2\left\{\begin{matrix}CO\\K^2\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Na\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Na^2\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right.$$

On fait cristalliser à une basse température.

§ 940. *Oxyde de periodyle et de sodium* $= O\left\{\begin{matrix}IoO^3\\Na\end{matrix}\right.$.

Il est blanc, cristallisable, par la chaleur il se décompose en oxygène et iodure de sodium. Il diffère du sel correspondant de potassium par son peu de solubilité.

§ 941. *Oxyde de bisulfuryle et de sodium* $= O^2\left\{\begin{matrix}SO\\Na^2\end{matrix}\right.$.

On l'obtient comme le sel de potassium ; il cristallise avec 5 molécules d'eau, il possède une saveur sulfureuse, la chaleur le décompose en oxyde de sulfuryle et de sodium et sulfure de sodium. Le sel acide $O^2\left\{\begin{matrix}SO\\Na\\H\end{matrix}\right.$ se présente en cristaux opaques, irréguliers, qui décrépitent par la chaleur, fusibles sans décomposition.

§ 942. *Oxyde de sulfuryle et de sodium* $= O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Na^2\end{matrix}\right.$.

On trouve ce sel dans le commerce, sous forme de gros cristaux incolores, d'une saveur amère, renfermant 10 molécules d'eau de cristallisation ; au contact de l'air il s'effleurit, il perd une partie de son eau de cristallisation et se réduit en une poussière blanche. Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se fond d'abord dans son eau de cristallisation, si l'on continue à chauffer il perd cette eau et il se transforme en sel anhydre. On obtient encore le sel anhydre en faisant cristalliser une dissolution de ce sel à une température supérieure à 33°. L'oxyde de sulfuryle et de sodium est soluble dans l'eau.

100 parties d'eau en dissolvent	5,02	parties à	0°
»	16,73	»	17°,91
»	43,05	»	30°,75
»	50,65	»	32°,70
»	50,04	»	33°,90
»	46,82	»	50°,40
»	46,65	»	103°,10

On voit, par ce tableau, que l'oxyde de sulfuryle et de sodium présente une exception à la règle générale de la solubilité des sels, sa solubilité va en augmentant jusqu'à la température de 33° ; à partir de là sa solubilité

va en diminuant au fur et à mesure que la température s'élève. Cette anomalie provient de ce qu'à 33° le sel change de nature, en effet nous venons de voir que le sel qui cristallise en-dessous de 33° renferme de l'eau de cristallisation, tandis que les cristaux qui se déposent à une température supérieure à 33° sont anhydres et possèdent un degré de solubilité différent. Ce sel produit un abaissement de température en se dissolvant dans l'eau, et si on le dissout dans le chlorure d'hydrogène dans la proportion de 5 de sel pour 4 de chlorure d'hydrogène, le froid produit est suffisant pour congeler l'eau.

On rencontre l'oxyde de sulfuryle et de sodium en petite quantité dans l'eau de la mer.

On fabrique aujourd'hui ce sel en grand par un procédé dû à un chirurgien français nommé *Leblanc*, qui consiste à décomposer le sel marin (chlorure de sodium) par l'oxyde de sulfuryle sur la sole d'un four à réverbère :

$$2\,Cl,Na \;+\; O^2\begin{Bmatrix}SO^2\\H^2\end{Bmatrix} \;=\; 2\,Cl,H \;+\; O^2\begin{Bmatrix}SO^2\\Na^2\end{Bmatrix}$$

Le sel obtenu sert à la fabrication du sel de soude du commerce.

Si, à la dissolution de l'oxyde de sulfuryle et de sodium, on ajoute une quantité d'oxyde de sulfuryle égale à celle qui s'y trouve, on obtient, par l'évaporation, des petites aiguilles cristallines du sel acide et dont la formule est :

$$O^2\begin{Bmatrix}SO^2\\Na\\H\end{Bmatrix} \;+\; O\begin{Bmatrix}H\\H\end{Bmatrix}$$

A une chaleur modérée, il perd son eau de cristallisation; à une température plus élevée, il abandonne de l'oxyde de sulfuryle pour se transformer en sel neutre.

§ 943. *Oxy-sulfure de sulfuryle et de sodium* $= \begin{matrix}O\\S\end{matrix}\begin{Bmatrix}SO^2\\Na^2\end{Bmatrix}$

On le prépare en dissolvant du soufre, jusqu'à refus, dans une dissolution chaude et concentrée d'oxyde de bisulfuryle et de sodium. Par l'évaporation, on obtient de beaux cristaux transparents, renfermant 5 molécules d'eau de cristallisation A une chaleur modérée, il peut perdre cette eau, mais si la température est plus élevée, il se décompose en sel de sulfuryle et soufre :

$$\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\begin{Bmatrix}SO^2\\Na^2\end{Bmatrix} \;+\; \begin{matrix}O\\S\end{matrix}\begin{Bmatrix}SO^2\\Na^2\end{Bmatrix} \;=\; 2\,O^2\begin{Bmatrix}SO^2\\Na^2\end{Bmatrix} \;+\; S,S$$

Ce sel est très-employé en photographie, par suite de la propriété qu'il possède de dissoudre les sels d'argent qui n'ont pas été impressionnés par la lumière; il se produit alors un sel double de sodium et d'argent dont la formule est $\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\begin{Bmatrix}SO^2\\Na\\Ag\end{Bmatrix}$:

Digitized by Google

$$Cl,Ag \; + \; O\left\{\begin{matrix}SO^2\\ S\left\{Na^2\right.\end{matrix}\right. \; = \; Cl,Na \; + \; O\left\{\begin{matrix}SO^2\\ S\left\{\begin{matrix}Na\\ Ag\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Ce sel n'est pas, comme les autres sels d'argent, précipité par le chlorure d'hydrogène et les chlorures solubles.

§ 944. *Oxyde de carbonyle et de sodium* $= O^2\left\{\begin{matrix}CO\\ Na^2\end{matrix}\right.$

Nous avons vu que l'oxyde de carbonyle et de potassium s'obtenait en lessivant les cendres des végétaux : le sel de sodium existe aussi dans les végétaux et surtout dans les plantes qui croissent au bord de la mer, on l'a retiré pendant longtemps des cendres de ces plantes. Aujourd'hui, on le prépare par le procédé *Leblanc*. Ce procédé consiste à transformer d'abord le chlorure de sodium en sel de sulfuryle (§ 942), puis à transformer ce dernier en sel de carbonyle. A cet effet, on fait un mélange de :

1000 parties d'oxyde de sulfuryle et de sodium.
1040 id. d'oxyde de carbonyle et de calcium.
530 Id. de charbon de bois.

Ces matières sont concassées en morceaux de grosseur convenable et chauffées sur la sole d'un four à réverbère. La suite des réactions qui se produisent sont les suivantes :

Le charbon décompose d'abord l'oxyde de sulfuryle et de sodium, et il se produit du carbonyle et du sulfure de sodium (§ 786):

$$6O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\ Na^2\end{matrix}\right. \; + \; 12C,C \; = \; \frac{6CO,CO}{6S\left\{\begin{matrix}Na\\ Na\end{matrix}\right.} \; + \; 6CO,CO$$

L'oxyde de carbonyle et de calcium est lui-même décomposé en oxyde de calcium et en anhydride de carbonyle qui, en présence du charbon se change en carbonyle:

$$4O^2\left\{\begin{matrix}CO\\ Ca^2\end{matrix}\right. \; + \; 4O^2\left\{\begin{matrix}CO\\ Ca^2\end{matrix}\right. \; = \; 8O\left\{\begin{matrix}Ca\\ Ca\end{matrix}\right. \; + \; 8O,CO$$

$$8O,CO \; + \; 4C,C \; = \; 8O,CO.$$

L'oxyde de calcium réagit sur le sulfure de sodium pour former de l'oxyde de sodium et un oxy-sulfure de calcium:

$$6S\left\{\begin{matrix}Na\\ Na\end{matrix}\right. \; + \; 8O\left\{\begin{matrix}Ca\\ Ca\end{matrix}\right. \; = \; 6O\left\{\begin{matrix}Na\\ Na\end{matrix}\right. \; + \; 2\left(\begin{matrix}O\\ S^3\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Ca^2\\ Ca^6\end{matrix}\right.\right)$$

Lorsque ces réactions sont terminées l'ouvrier brasse activement les matières pour favoriser l'action de l'air, celui-ci transforme le restant du charbon en anhydride de carbonyle qui se combine à l'oxyde de sodium pour former de l'oxyde de carbonyle et de sodium :

$$5C,C \; + \; 6O,O \; = \; 6O,CO,$$

$$6O\left\{\begin{matrix}Na\\ Na\end{matrix}\right. \; + \; 6O,CO \; = \; 6O^2\left\{\begin{matrix}CO\\ Na^2\end{matrix}\right.$$

Digitized by Google

L'oxyde de carbonyle et de sodium se présente en gros cristaux renfermant 10 molécules ou 69, 9 pour cent d'eau de cristallisation. Ils sont efflorescents, au contact de l'air ils tombent en poussière. Ce sel est soluble dans l'eau.

100 parties d'eau en dissolvent	7,08	parties à	0°
"	16,66	"	10°
"	25,83	"	20°
"	30,83	"	25°
"	35,90	"	30°
"	48,50	"	104°

Lorsqu'il cristallise d'une solution saturée à chaud, il se dépose en petits cristaux grenus qui ne referment que 18 pour cent d'eau de cristallisation. Par la chaleur, il perd son eau de cristallisation, et à la chaleur rouge, il éprouve la fusion ignée. Il est décomposé à la vapeur rouge par la vapeur d'eau :

$$O^2\begin{cases}CO\\Na^2\end{cases} + O\begin{cases}H\\H\end{cases} = 2O\begin{cases}Na\\H\end{cases} + O,CO$$

§ 945. *Oxyde de bicarbonyle et de sodium.* — Lorsqu'on fait passer un courant d'anhydride de carbonyle dans une solution concentrée d'oxyde de carbonyle et de sodium, il se dépose des cristaux d'un sel acide peu soluble dans l'eau et qui a pour formule :

$$O^2\begin{cases}CO\\Na\\H\end{cases}$$

Il est blanc, 100 parties d'eau en dissolvent 10,04 parties à 10° et 16,69 à 70°. A une température supérieure à 70° il abandonne de l'anhydride de carbonyle et il redevient sel neutre, il subit cette transformation même par l'ébullition de sa solution.

§ 946. *Oxyde de sesqui-carbonyle et de sodium.* — On rencontre dans l'Inde, l'Amérique et dans quelques lacs d'Égypte un composé que l'on appelle *natron* et qui a pour formule :

$$O^6\begin{cases}(CO)^3\\Na^4\\H^2\end{cases} + 3O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Ce sel se forme pendant la saison des pluies, et par l'évaporation de l'eau il se dépose à la surface du sol en petites masses cristallines effleuries, d'une assez grande dureté. Si l'on verse, dans la dissolution de ce sel, de l'alcool mais lentement de manière à ne pas mélanger les deux liquides, et si on laisse reposer la liqueur, il se décompose au bout de quelque temps en sel de bicarbonyle qui se précipite et en sel neutre qui reste en solution.

§ 947. *Oxyde de phosphoryle et de sodium.* — 1°. Nous avons vu (§ 140), qu'en traitant les os par l'oxyde de sulfuryle, on obtenait en dissolution

Digitized by Google

un sel de phosphoryle acide à radical calcium $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Ca\\H^2\end{matrix}\right.$. Si l'on ajoute de l'oxyde de carbonyle et de sodium à cette dissolution, le sel de calcium se précipite à l'état de sel basique et il reste dans la liqueur de l'oxyde de phosphoryle et de sodium $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Na^2\\H\end{matrix}\right.$ qui, par l'évaporation, cristallise avec 12 molécules d'eau. Ce sel se forme encore lorsqu'on sature l'oxyde de phosphoryle par de la soude. Ce sel perd son eau vers 200°. Il est transparent, efflorescent. A une température plus élevée il se modifie et se transforme en sel de pyrophosphoryle (§ 847).

2°. Si l'on ajoute un excès d'oxyde de carbonyle et de sodium à une dissolution du sel précédent, on obtient, par l'évaporation, des cristaux du sel neutre $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Na^3\end{matrix}\right. + 12\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$; ce sel perd son eau par la chaleur, et peut être fondu sans décomposition (§ 847).

3°. Si l'on ajoute un excès d'oxyde de phosphoryle à la dissolution du premier, le nouveau sel, qui cristallise par l'évaporation, a pour formule :

$$O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Na\\H^2\end{matrix}\right. + 12\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Une chaleur modérée lui fait perdre son eau de cristallisation; mais à une température plus élevée, il perd son eau de constitution pour se transformer en sel de métaphosphoryle (§ 847).

Lorsqu'on verse de l'oxyde de nitryle et d'argent dans la dissolution de ces trois sels, il se produit un précipité jaune d'oxyde de phosphoryle et d'argent basique; avec le premier et le troisième, la liqueur présente une réaction acide par suite de la formation de l'oxyde de nitryle libre; avec le second, au contraire, la liqueur reste neutre :

$$O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Na^2\\H\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Ag\end{matrix}\right. = O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Ag^3\end{matrix}\right. + \frac{2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Na\end{matrix}\right.}{O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right.}$$

$$O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Na^3\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Ag\end{matrix}\right. = O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Ag^3\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Na\end{matrix}\right.$$

$$O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Na\\H^2\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Ag\end{matrix}\right. = O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Ag^3\end{matrix}\right. + \frac{O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Na\end{matrix}\right.}{2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right.}$$

§ 948. *Oxyde de pyrophosphoryle et de sodium.*—1°. Lorsqu'on chauffe le premier sel de phosphoryle suffisamment pour lui faire perdre, non-seulement son eau de cristallisation, mais encore son eau de constitution,

Digitized by Google

il se modifie complètement; si l'on reprend la masse fondue par l'eau et si l'on fait cristalliser, on obtient le sel de pyrophosphoryle neutre (§ 847):

$$O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Na^2\\H\end{matrix}\right. + O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Na^2\\H\end{matrix}\right. = O^5\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\\Na^4\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Le sel cristallisé renferme 10 molécules d'eau de cristallisation. Le sel d'argent produit, dans sa solution, un précipité blanc d'oxyde de pyrophosphoryle et d'argent et la liqueur reste neutre :

$$O^5\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\\Na^4\end{matrix}\right. + 4\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Ag\end{matrix}\right. = O^5\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\\Ag^4\end{matrix}\right. + 4\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Na\end{matrix}\right.$$

2°. Si l'on ajoute un excès d'oxyde de phosphoryle à la dissolution du sel précédent, le sel, qui cristallise, est un sel de pyrophosphoryle acide dont la formule est :

$$O^5\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\\Na^2\\H^2\end{matrix}\right.$$

A une chaleur modérée, il perd son eau de cristallisation, mais à une température plus élevée il perd son eau de constitution, il se modifie et se transforme en sel de métaphosphoryle (§ 847).

L'oxyde de nitryle et d'argent produit, dans sa solution, un précipité blanc de sel de pyrophosphoryle neutre, et la liqueur présente alors une réaction acide :

$$O^5\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\\Na^2\\H^2\end{matrix}\right. + 4\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Ag\end{matrix}\right. = O^5\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\\Ag^4\end{matrix}\right. + \frac{2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Na\end{matrix}\right.}{2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right.}$$

On obtient le même sel, lorsqu'on chauffe le sel de phosphoryle $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Na\\H^2\end{matrix}\right.$ de manière à lui faire perdre la moitié de son eau de constitution (§ 847) :

$$O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Na\\H^2\end{matrix}\right. + O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Na\\H^2\end{matrix}\right. = O^5\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\\Na^2\\H^2\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

§ 949. *Oxyde de métaphosphoryle et de sodium.* — Si l'on chauffe jusqu'à la fusion le sel de phosphoryle $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Na\\H^2\end{matrix}\right.$, il se modifie complètement (§ 847), il perd son eau de constitution et se transforme en sel de métaphosphoryle :

Digitized by Google

$$O^3\begin{cases}PhO\\Na\\H^2\end{cases} + O^3\begin{cases}PhO\\Na\\H^2\end{cases} = 2\,O\begin{cases}PhO^2\\Na\end{cases} + 2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Ce sel est incristallisable, très-déliquescent. Avec le sel d'argent, il donne un précipité blanc de sel de métaphosphoryle, et la liqueur reste neutre :

$$O\begin{cases}PhO^2\\Na\end{cases} + O\begin{cases}AzO^2\\Ag\end{cases} = O\begin{cases}PhO^2\\Ag\end{cases} + O\begin{cases}AzO^2\\Na\end{cases}$$

§ 950. *Oxyde d'arsényle et de sodium.* — On obtient le sel acide $O^3\begin{cases}AsO\\Na^2\\H\end{cases}$ en saturant l'oxyde d'arsényle par l'oxyde de carbonyle et de sodium, il cristallise à 20° avec 13 molécules d'eau de cristallisation; il est efflorescent. On connaît aussi l'autre sel acide $O^3\begin{cases}AsO\\Na\\H^2\end{cases}$ et le sel basique $O^3\begin{cases}AsO\\Na^3\end{cases}$.

§ 951. *Oxyde d'antimonyle et de sodium.* — Ce sel a pour formule $O^3\begin{cases}SbO\\SbO\\Na^2\\H^2\end{cases}$; on l'obtient en versant le sel correspondant de potassium dans une dissolution d'un sel de sodium; il diffère du sel correspondant de potassium par son peu de solubilité.

§ 952. *Oxydes de bore et de sodium.* — On rencontre dans la nature un oxyde de bore et de sodium, connu sous le nom de *borax.* On trouve ce sel sous deux états : le *borax ordinaire* et le *borax octaédrique;* ces deux sels ne diffèrent que par la quantité d'eau de cristallisation; le premier a pour formule :

$$2\,O^3\begin{cases}Bo^2\\Na\\H^3\end{cases} + 5\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

La formule du borax octaédrique est :

$$O^6\begin{cases}Bo^2\\Na\\H^3\end{cases}$$

Ce dernier constitue donc le sel anhydre.

Le borax se prépare en combinant l'oxyde de bore de la Toscane avec la soude de commerce.

Le borax se présente en cristaux incolores, possédant une saveur et une réaction alcaline. Il est un peu efflorescent à l'air. Ce sel est soluble dans 12 parties d'eau froide et 2 parties d'eau bouillante. Lorsqu'on le fait cristalliser à la température ordinaire, il cristallise en prismes qui ont la

Digitized by Google

forme du borax ordinaire; si la dissolution marque 30° à l'aréomètre de Beaumé et si la cristallisation a lieu à une température supérieure à 65°, on obtient le borax octaédrique. La densité de ce dernier est plus grande que celle du borax prismatique. Lorsqu'on soumet le borax à l'action de la chaleur, il se fond d'abord dans son eau de cristallisation, il se boursoufle et il reste une matière spongieuse qui est du borax anhydre. A une température plus élevée, ce dernier éprouve la fusion ignée, il se fond en un liquide incolore qui, par le refroidissement, se prend en une masse d'un aspect vitreux, transparent, d'une densité égale à 2,36. Le borax fondu peut être étiré en fils tres-déliés; cette masse fondue constitue le *verre de borax*. Le borax possède la propriété de dissoudre à chaud un grand nombre d'oxydes positifs infusibles, pour former des verres qui présentent des colorations caractéristiques pour chaque espèce d'oxydes. Ainsi :

Avec l'oxyde de manganèse il donne un verre violet.
» » fer » » vert-bouteille.
» » chrôme » » vert émerande.
» » cobalt » » bleu. etc.

Cette propriété fait employer le borax dans les arts pour la soudure des métaux. On sait que la soudure de deux métaux se fait en interposant entr'eux un alliage plus fusible que les métaux à souder; on chauffe les deux parties à souder à une température suffisante pour fondre les deux métaux. Or, la soudure ne se fait bien que pour autant que les surfaces de ces métaux soient bien mises à nu, aussi doit-on leur faire subir au préalabie l'opération du *décapage*, c'est-à-dire, qu'on doit dissoudre la couche d'oxyde qui recouvre toujours la surface métallique. On se sert, à cet effet, du borax en poudre que l'on projette sur les surfaces à souder et chauffées au rouge. Le borax ordinaire, qui contient de l'eau de cristallisation, convient peu pour la soudure, le borax octaédrique est plus convenable.

En fondant le borax avec la quantité atomique nécessaire d'oxyde de carbonyle et de sodium et reprenant la masse par l'eau bouillante, il se dépose, par le refroidissement des cristaux d'un autre sel de bore dont la formule est :

$$O^3\begin{cases}Bo\\Na\\H^2\end{cases} + 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Si l'on sature le borax par l'oxyde de bore jusqu'à refus, on obtient un troisième sel qui est représenté par :

$$O^9\begin{cases}Bo^3\\Na\\H^6\end{cases}$$

§ 955. *Oxydes de silicium et de sodium.* — L'oxyde de silicium forme avec l'oxyde de sodium des combinaisons très-nombreuses que l'on obtient en fondant la silice avec la soude en proportions diverses. Ces sels possèdent la propriété de former avec la potasse, la chaux, l'oxyde de plomb, etc., des sels doubles connus dans les arts sous le nom de *verres*.

Digitized by Google

Ces combinaisons sont incolores, transparentes, et à une température élevée elles se ramolissent assez pour pouvoir leur faire prendre toutes les formes qu'on leur connait. Ils sont insolubles dans l'eau; et ils sont incristallisables. Ces conditions indispensables no seraient pas remplies avec les sels de silicium simples; ceux-ci sont très-peu fusibles, et à moins de renfermer une proportion de silice assez notable, ils sont un peu attaqués par l'eau, les sels de silicium à radical de sodium ou de potassium neutres ou basiques sont solubles dans l'eau.

On divise les verres en trois grandes classes:

1°. Les verres incolores ordinaires. Ils ont pour base la chaux et la potasse ou la soude; on les emploie pour les vitres et la gobeleterie.

2°. Les verres à bouteilles, à base de chaux, d'oxyde de fer, d'alumine, de potasse, ou de soude; ils sont colorés.

3°. Le cristal ou verre à base d'oxyde de plomb, de potasse ou de soude.

§ 954. *Oxyde d'or et de sodium* $= O^2\left\{\begin{matrix}Au\\Na\end{matrix}\right. + \quad 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$.

Il est analogue au sel de potasse, il se prépare de la même manière.

§ 955. *Oxyde d'osmium et de sodium* $= O^3\left\{\begin{matrix}Os\\K\\H^2\end{matrix}\right.$.

Il ne cristallise pas aussi facilement que le sel de potassium, sa dissolution est rose.

3°. — SELS DE LITHIUM.

§ 956. Les sels de lithium sont formés par la substitution du radical *lithium* (Li) à l'hydrogène basique des oxydes négatifs.

Ces sels ne sont précipités ni par la potasse, la soude et l'ammoniaque, ni par l'acide tartrique, ni par l'oxyde de sulfuryle et d'aluminicum, ni par l'oxyde de perchloryle.

Au *chalumeau*, ils colorent la flamme extérieure en rouge. Ils communiquent également à la flamme de l'alcool une coloration rouge.

L'oxyde de carbonyle et de sodium produit après quelque temps, dans la solution des sels de lithium, un précipité d'oxyde de carbonyle et de lithium peu soluble dans l'eau.

L'oxyde de phosphoryle donne, dans ces mêmes solutions, un précipité blanc d'oxyde de phosphoryle et de lithium.

Le fluorure de silicium et d'hydrogène ($Fl^9\left\{\begin{matrix}Si^2\\H^3\end{matrix}\right.$) y forme un précipité blanc de fluorure de silicium et de lithium ($Fl^9\left\{\begin{matrix}Si^2\\Li^3\end{matrix}\right.$).

Le *chlorure de platinicum* y produit un précipité peu abondant de chlorure multiple $Cl^3\left\{\begin{matrix}Pl\\Li\end{matrix}\right.$.

Digitized by Google

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE LITHIUM.

§ 957. Les sels de lithium sont analogues aux sels de potassium et de sodium et s'obtiennent de la même manière.

L'oxyde de nitryle et de lithium est blanc, soluble dans l'eau, très-déliquescent.

L'oxyde de sulfuryle et de lithium cristallise en prismes renfermant 14,20 pour 100 d'eau, il est très-soluble dans l'eau. Il est très-peu fusible, mais il peut se combiner à l'oxyde de sulfuryle et de sodium pour former un sel double dont la formule est: $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Li\\Na\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$ et qui se fond à la chaleur rouge sombre.

L'oxyde de carbonyle et de lithium se distingue des sels analogues de potassium et de sodium en ce qu'il est peu soluble dans l'eau; les dissolutions concentrées des sels de lithium sont précipitées par les oxydes de carbonyle et de potassium ou de sodium.

4°. — SELS D'AMMONIUM.

§ 958. Les sels d'ammonium s'obtiennent en remplaçant l'hydrogène basique des oxydes négatifs par le radical *ammonium* (AzH^4).

Les sels d'ammonium sont incolores et très-solubles, la chaleur les volatilise ou les décompose; ces sels sont isomorphes avec les sels de potassium.

Leur solution n'est pas précipitée par les sels de carbonyle alcalins ni par l'oxyde de perchloryle.

Le chlore décompose ces sels et on obtient : de l'azote, du chlorure d'azote et du chlorure d'ammonium.

Un mélange d'oxyde de sulfuryle et d'oxyde de chrômyle etde potassium les transforme en oxyde de nitryle.

L'*acide tartrique* en excès produit, dans leur solution, un précipité blanc de bitartrate d'ammonium, qui est plus soluble que celui qu'il forme dans les sels de potassium.

Le *fluorure de silicium et d'hydrogène* y forme un précipité gélatineux de fluorure de silicium et d'ammonium.

L'*oxyde de sulfuryle et d'aluminicum* y donne, après quelque temps, un précipité blanc, cristallin d'alun ammoniacal $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\2/3\ Al.\\AzH^4\end{matrix}\right.$

Le *chlorure de platinicum* produit, dans la solution des sels d'ammonium, un précipité jaune de chlorure multiple $Cl^3\left\{\begin{matrix}Pl\\AzH^4\end{matrix}\right.$, insoluble dans l'alcool. Ce précipité se distingue de celui qu'il forme dans les sels de

potassium en ce que, par la calcination, il donne du platine métallique si c'est un sel d'ammonium, et un mélange de platine et de chlorure de potassium si c'est un sel de potassium. Dans ce dernier cas, en reprenant la masse par l'eau, les sels d'argent produisent dans la liqueur un précipité blanc de chlorure d'argent.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS D'AMMONIUM.

§ 959. *Oxyde de nitryle et d'ammonium* $= O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\AzH^4\end{matrix}\right.$

Il cristallise en petites aiguilles blanches, déliquescentes; ce sel se dissout dans 2 parties d'eau en produisant du froid, c'est un des sels qui produit le plus de froid en se dissolvant. Les cristaux se fondent à une température peu élevée, vers 200° ils se décomposent en eau et en tétranitryle (§ 265). L'oxyde de nitryle et d'ammonium brûle et fuse lorsqu'on le projette dans un creuset rouge, l'inflammation est due à la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène de l'ammoniaque :

$$O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\AzH^4\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\AzH^4\end{matrix}\right. = 2\,Az,Az + \frac{4\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}{O,O}$$

L'oxyde de nitryle et d'ammonium fuse vivement sur les charbons ardents, l'oxygène se combine à la fois au carbone et à l'hydrogène de de l'ammoniaque; cette propriété lui a valu le nom de *nitre inflammable*.

Lorsqu'on le traite par l'oxyde de sulfuryle concentré, il se forme de l'eau comme nous venons de le dire, celle-ci est absorbée par l'oxyde de de sulfuryle et il se dégage du tétranitryle (Pelouze).

Ce sel se combine avec certains sels de nitryle pour former des sels doubles.

On prépare l'oxyde de nitryle et d'ammoninm en saturant l'ammoniaque liquide par de l'oxyde de nitryle: on évapore la liqueur, et par le refroidissement il se dépose des cristaux qui ont pour formule:

$$O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\AzH^4\end{matrix}\right. + 1/2\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right..$$

§ 960. *Oxyde de binitryle et d'ammonium* $= O\left\{\begin{matrix}AzO\\AzH^4\end{matrix}\right.$.

On le prépare en dissolvant du nitryle dans de l'ammoniaque, mais alors le sel de binitryle est mélangé de sel de nitryle. On l'obtient pur en précipitant l'oxyde de binitryle et de plomb par de l'oxyde de sulfuryle et d'ammonium. Il cristallise en petites aiguilles très-solubles dans l'eau; sa dissolution peut être évaporée à une température modérée sans altération, mais l'ébullition le décompose et il se dégage de l'azote. La chaleur le décompose en eau et azote (§ 141).

Digitized by Google

§ 961. *Oxyde de chloryle et d'ammonium* $= O\left\{\begin{matrix}ClO^2\\ AzH^4\end{matrix}\right.$.

C'est un sel blanc, très-soluble dans l'eau et l'alcool que l'on obtient en en ajoutant par petites portions de l'oxyde de chloryle et de potassium réduit en poudre, à une dissolution de fluorure de silicium et d'ammonium $Fl^9\left\{\begin{matrix}Si^2\\ (AzH^4)^3\end{matrix}\right.$.

§ 962. *Oxyde de bisulfuryle et d'ammonium* $= O^2\left\{\begin{matrix}SO\\ (AzH^4)^2\end{matrix}\right.$.

On le prépare en faisant passer un courant d'anhydride de bisulfuryle dans de l'ammoniaque, jusqu'à saturation. Il est soluble dans son poids d'eau, à l'air il est déliquescent et se transforme peu à peu en sel de sulfuryle.

§ 963. *Oxyde de sulfuryle et d'ammonium* $= O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\ (AzH^4)^2\end{matrix}\right.$.

On l'obtient en saturant l'ammoniaque par l'oxyde de sulfuryle; dans les arts on le fabrique avec les eaux ammoniacales du gaz d'éclairage. Par l'évaporation, il cristallise en prismes à six pans terminés par une pyramide hexagonale, il est incolore, transparent, il possede une saveur amère, il est soluble dans 2 parties d'eau froide et une partie d'eau bouillante. Il se fond sans altération à 140°, mais à 180° il commence à se décomposer, il abandonne d'abord de l'ammoniaque pour se transformer en sel de sulfuryle acide $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\ AzH^4\\ H\end{matrix}\right.$ et enfin en sel de bisulfuryle acide qui se sublime.

§ 964. *Oxyde de carbonyle et d'ammonium.* — 1°. Le sel neutre $O^2\left\{\begin{matrix}CO\\ (AzH^4)^2\end{matrix}\right.$ n'est connu qu'en dissolution dans l'eau ou dans l'alcool. Lorsqu'on veut le faire cristalliser, il abandonne de l'ammoniaque et se transforme en sel acide $O^2\left\{\begin{matrix}CO\\ AzH^4\\ H\end{matrix}\right.$.

2°. Lorsqu'on chauffe à une chaleur modérée, dans une cornue, un mélange de 5 parties d'oxyde de carbonyle et de calcium pulvérisé avec 4 parties de chlorure d'ammonium, il se condense dans le col de la cornue et dans le récipient refroidi, des cristaux incolores d'un sel de carbonyle acide dont la formule est :

$$O^6\left\{\begin{matrix}(CO)^3\\ (AzH^4)^4\\ H^2\end{matrix}\right.$$

Il se dégage en même temps de l'ammoniaque et il se produit du chlorure de calcium :

$$3\,O^2\left\{\begin{matrix}CO\\ Ca^2\end{matrix}\right. + 6\,Cl,AzH^4 = \frac{O^6\left\{\begin{matrix}(CO)^3\\ (AzH^4)^4\\ H^2\end{matrix}\right.}{2\,Az\left\{\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right.} + 6\,Cl,Ca$$

Digitized by Google

Ce sel est connu sous les noms de *sel volatil d'Angleterre*, *sel corne de cerf*, il est soluble dans l'eau, il possède une odeur ammoniacale. Il est très-volatil, si on le conserve dans des vases mal fermés il se volatilise de l'ammoniaque et il se transforme en sel acide $O^2\begin{cases}CO\\AzH^4\\H\end{cases}$, il subit la même transformation lorsqu'on laisse sa dissolution exposée à l'air. La chaleur le décompose. Il cristallise à 0° avec 5 molécules d'eau.

3°. Lorsqu'on fait passer un courant d'anhydride de carbonyle dans une dissolution du sel précédent ou dans l'ammoniaque, on obtient, par l'évaporation, des cristaux transparents d'un autre sel acide dont la formule est :

$$O^2\begin{cases}CO\\AzH^4\\H\end{cases}$$

Ce sel est soluble dans l'eau, il est inodore. Sa dissolution se décompose par la chaleur ou à l'air, il se dégage de l'anhydride de carbonyle et il est transformé en sel acide $O^6\begin{cases}(CO)^3\\(Az^4H)^4.\\H^2\end{cases}$

§ 965. *Oxyde de chrômyle et d'ammonium* — $O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\(AzH^4)\end{cases}$

On l'obtient en saturant l'oxyde de chrômyle par l'ammoniaque. On évapore dans le vide, et le sel se dépose en cristaux jaunes. La chaleur le décompose, il se dégage de l'ammoniaque et il reste de l'oxyde de chrômicum. On connait aussi un sel de chrômyle acide dont la formule est $O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\AzH^4\\H\end{cases}$, on l'obtient en ajoutant, à la dissolution du premier, une quantité d'oxyde de chrômyle égale à celle qui s'y trouve. Ce sel est employé depuis quelque temps pour la photolithographie.

§ 966. *Oxyde de molybdyle et d'ammonium* — $O^2\begin{cases}Mo^2O^2\\(AzH^4)^2\end{cases}$

On le prépare versant de l'ammoniaque dans une dissolution saturée à chaud d'oxyde de molybdyle, jusqu'à ce qu'on sente l'odeur de l'ammoniaque, le sel cristallise par le refroidissement. Si l'on évapore cette dissolution jusqu'à ce qu'elle commence à cristalliser, on obtient le sel acide $O^2\begin{cases}Mo^2O^2\\AzH^4\\H\end{cases}$. Ce sel constitue un réactif précieux pour déceler la présence de l'oxyde de phosphoryle dans une liqueur ; pour cet usage on dissout 1 partie d'oxyde de molybdyle dans 8 parties d'ammoniaque, et on ajoute à la liqueur 20 parties d'oxyde de nitryle.

§ 967. *Oxyde de phosphoryle et d'ammonium.* — 1°. Lorsqu'on verse un léger excès d'oxyde de carbonyle et d'ammonium dans la dissolution du

Digitized by Google

sel de phosphoryle à base de chaux obtenu par l'action de l'oxyde de sulfuryle sur les os, on obtient, par l'évaporation, des cristaux de sel acide $O^3\begin{cases}PhO\\(AzH^4)^2\\H\end{cases}$. Il cristallise en prismes à 6 pans, blancs, inodores; à une température élevée il se décompose en oxyde de phosphoryle et ammoniaque. Il est soluble dans 4 parties d'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude; par l'ébullition il se transforme en sel acide $O^3\begin{cases}PhO\\AzH^4\\H^2\end{cases}$.

2°. En ajoutant à la dissolution de ce sel, une quantité d'oxyde de phosphoryle égale à celle qui s'y trouve, on obtient par l'évaporation l'autre sel acide $O^3\begin{cases}PhO\\AzH^4\\H^2\end{cases}$; il est transparent, inaltérable à l'air, soluble dans 5 parties d'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude.

3°. On connait un sel double de phosphoryle à radical ammonium et sodium, qui constitue un des réactifs les plus employés pour les essais au chalumeau, il a pour formule $O^3\begin{cases}PhO\\AzH^4\\Na\\H\end{cases}$. Pour le préparer, on dissout six à sept parties d'oxyde de phosphoryle et de sodium dans deux parties d'eau, on y ajoute une partie de chlorure d'ammonium, on filtre la dissolution chaude et on la met cristalliser dans un endroit froid pour éviter la volatilisation de l'ammoniaque :

$$O^3\begin{cases}PhO\\Na^2\\H\end{cases} + Cl,AzH^4 = O^3\begin{cases}PhO\\AzH^4\\Na\\H\end{cases} + Cl,Na$$

Ce sel s'effleurit à l'air, perd une partie de son eau de cristallisation et une partie de son ammoniaque. Il cristallise avec 4 molécules d'eau de cristallisation.

§ 968. Les sels d'arsényle sont analogues aux sels de phosphoryle et s'obtiennent de la même manière; leurs formules sont :

$$O^3\begin{cases}AsO\\(AzH^4)^2\\H\end{cases} \quad \text{et} \quad O^3\begin{cases}AsO\\AzH^4\\H^2\end{cases}$$

§ 969. *Oxydes de bore et d'ammonium.* — On connait deux composés de l'oxyde de bore avec l'oxyde d'ammonium.

1°. Le premier $O^3\begin{cases}Bo\\AzH^4\\H^2\end{cases}$ s'obtient en dissolvant l'oxyde de bore dans un grand excès d'ammoniaque faible et en évaporant la liqueur. Il cristallise en prismes rhomboïdaux renfermant 1 molécule d'eau de cristallisa-

Digitized by Google

tion, il est efflorescent. La chaleur le décompose en ammoniaque qui se dégage et en oxyde de bore.

Le second $O^6 \left\{ \begin{array}{l} Bo^2 \\ AzH^4 \\ H^3 \end{array} \right.$ se prépare en dissolvant à chaud dans l'ammoniaque un excès d'oxyde de bore, le sel se dépose par le refroidissement en prismes hexagonaux.

§ 970. On ne connaît pas de sels de silicium.

5°. — SELS DE RUBIDIUM.

§ 971. Avant d'entreprendre l'étude des sels de ce nouveau métal, nous croyons devoir donner la description de l'instrument qui a servi à le découvrir.

§ 972. *Du spectroscope.* — On sait, par la physique, que lorsqu'un faisceau de lumière blanche sort d'un milieu à faces non parallèles, il est dévié et en même temps décomposé en sept rayons colorés, qui sont disposés dans l'ordre suivant : le rouge, l'orangé, le jaune, le vert, le bleu, l'indigo et le violet; ils constituent les sept couleurs du spectre, et leur réunion reconstitue la lumière blanche ou incolore. Mais Wollaston, et après lui Fraunhofer, découvrirent que le spectre n'était pas continu, mais, qu'outre les couleurs que nous venons de nommer, il présentait des raies obscures disposées parallèlement aux raies colorées; ces raies obscures ont été nommées *raies de Fraunhofer*, elles sont très-nombreuses, Brewster en a compté plus de 2000.

Si l'on fait arriver sur l'une des faces d'un prisme équilatéral, un faisceau de lumière incolore émanant d'une flamme peu éclairante et très-chaude, ce faisceau sortira du prisme dévié et décomposé et formera le spectre tel que nous venons de le dire. MM. Bunsen et Kirchhoff ont remarqué que si l'on introduit dans la flamme un corps volatil, sa présence sera accusée par une ou plusieurs raies lumineuses, occupant, dans le spèctre, la place d'une des raies obscures; la couleur, la position et le nombre de ces raies lumineuses dépendent de la nature de la substance introduite dans la flamme. C'est sur ce principe que repose l'*analyse spectroscopique,* et que MM. Bunsen et Kirchhoff ont construit l'appareil nommé *spectroscope*, que nous allons décrire.

§ 973. L'appareil est monté sur un support en fonte S (fig. 3) à 3 branches A, B et C. Dans l'axe du support se trouve fixé un prisme équilatéral en flint-glass P. La branche A du support porte une lunette L, munie, à une de ses extrémités, d'une lentille achromatique *l*, et à l'autre d'un diaphragme D qui occupe le foyer de la lentille. L'autre branche B supporte aussi une lunette L' qui sert à observer le spectre,

elle grossit huit fois, en outre la branche B est mobile afin de pouvoir donner à la lunette la direction convenable. La troisième branche C porte aussi un tuyau L'' muni d'une lentille à l'extrémité qui regarde le prisme, et d'une échelle micrométrique à l'autre extrémité; c'est sur cette échelle divisée que vient se dessiner le spectre, les divisions de l'échelle sont en blanc sur un fond noir; cette échelle est divisée en quinzièmes de millimètre. La position de ces différentes lunettes par rapport au prisme est représentée par la figure 4. Le diaphragme peut être simple, mais dans l'appareil perfectionné il est double, afin de pouvoir examiner le spectre non modifié et le spectre modifié simultanément et de pouvoir les comparer. Ce diaphragme (fig. 5), se compose d'une fente *o* dont on peut faire varier la largeur au moyen d'une pièce mobile que l'on met en mouvement au moyen de la vis de rappel *u*. La moitié supérieure de la fente est libre et permet à la lumière M d'entrer directement dans le tuyau de la lunette L. La partie inférieure de la fente est masquée par un prisme équilatéral P' qui reçoit les rayons d'une seconde lumière M' et qui les envoie à la lentille par réflexion.

§ 974. Pour se servir de cet instrument, on met d'abord la lunette L' au point en regardant un objet assez éloigné, puis on la remet en place. On ouvre la fente du diaphragme au moyen de la vis *u*, et au moyen des vis *v* et *v'* on fait manœuvrer la lunette L' jusqu'à ce qu'on aperçoive cette fente bien au milieu de son champ. On approche alors une flamme dans l'axe du tuyau L et l'on fait tourner la lunette L' sur son pied jusqu'à ce qu'on aperçoive le spectre dans la partie inférieure de la lunette; on assujetit cette dernière et l'on place le tube L'' de manière à voir l'échelle, dans la lunette L', bien parallèle au spectre. On termine alors en plaçant les deux lumières M et M' de manière à ce que leur image vue par la lunette L' soit la plus brillante. On recouvre l'appareil d'un drap noir percé de trois ouvertures pour le passage des tuyaux L, L' et L'' et l'on peut alors opérer.

On éclaire l'échelle micrométrique, en plaçant dans l'axe dû tuyau L'' une flamme éclairante; les deux flammes M et M' doivent, au contraire, être peu éclairante mais être très-chaude, on se sert à cet effet de lampes à gaz.

Si l'on regarde par la lunette L' on aperçoit alors deux spectres placés l'un au-dessus de l'autre de l'échelle micrométrique. Mais si l'on introduit un corps volatil dans l'une de ces flammes, on voit que le spectre de cette flamme se modifie, il se produit une ou plusieurs raies brillantes d'une couleur caractéristique et dont la position correspond à l'une des raies obscures du spectre; cette position est donnée par l'échelle micrométrique Le spectre de la seconde flamme n'a pas changé et on peut

ainsi le comparer au spectre modifié. Si l'on int.oduit dans la flamme différents corps volatils, on obtient, pour chacun d'eux, des raies qui diffèrent par le nombre, la couleur et la position, tandis quo le second spectre n'a pas changé. Ces raies sont caractéristiques pour chaque corps et se retrouvent identiques et toujours à la même place, quelque soit le composé du corps essayé et quelque soit la flamme. Mais pour réussir il faut que le composé employé soit volatil ; quand on veut opérer sur des corps peu volatils, on doit remplacer la flamme du gaz par l'étincelle électrique et alors on se sert de la bobine de Ruhmkorff. On introduit la matière d'essai dans la flamme, au moyen d'un crochet de fil de platine fixé à un support *s*.

Pour déterminer les raies caractéristiques MM. Bunsen et Kirchhoff ont employé les chlorures à l'état de pureté chimique, on n'a encore déterminé jusqu'aujourd'hui que les raies des métaux positifs des deux premières séries. La largeur de la fente ne doit pas être trop forte, pour bien observer elle doit être telle que l'on ne puisse voir que les raies de Fraunhofer les plus intenses.

La fig. 6 représente l'échelle micrométrique du spectroscope.

Les composés volatils du potassium donnent trois raies : l'une *a*, située dans le rouge, est très-brillante ; la seconde *b*, moins brillante, est à l'autre extrémité du spectre dans le violet ; la troisième *c*, est très-faible. La fig. 7 représente les raies du potassium, ainsi que leur position sur l'échelle micrométrique. Cette reaction est très-sensible, elle accuse la présence de 1/1000 de milligramme d'oxyde de chloryle et de potassium. Si la substance à essayer n'est pas volatile, par exemple si c'est un sel de silicium, on la fond d'abord dans une cuillère de platine avec du fluorure d'ammonium en excès.

Le sodium est caractérisé par une seule raie *a* (fig. 8) correspondant à la raie D de Fraunhofer, elle est jaune, brillante et située dans le jaune du spectre. Cette réaction est tellement sensible que MM. Bunsen et Kirchhoff évalue a 1/5000000 de milligramme de sel de sodium la quantité nécessaire pour donner lieu à la raie jaune ; aussi ne peut-on pas s'en débarasser.

Les *sels de lithium* sont caractérisés par deux raies, l'une *a* rouge, très-brillante (fig. 9), est située dans le rouge mais moins à l'extrémité de l'échelle que la raie rouge du potassium ; l'autre *b* est jaune, faible et située dans le jaune. La raie *a* est accusée nettement par la présence de 0,1000000 de milligramme d'oxyde de carbonyle ot de lithium dans la flamme.

Les *sels de rubidium*, introduits dans la flamme, donnent lieu à quatre raies ; deux raies violettes *a* et *b* très-brillantes et qui se montrent à l'extrémité du bleu et de l'indigo (fig. 10) ; deux autres raies *c* et *d* rouges, plus

Digitized by Google

faibles, mais caractéristiques, c'est d'elles que vient le nom de *rubidium* (rouge), elles sont situées dans le rouge à l'extrémité du spectre. Il existe encore d'autres raies intermédiaires *e* mais elles ne sont pas caractéristiques. Cette réaction accuse la présence de 2/10000 de milligramme de chlorure de rubidium.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE RUBIDIUM.

§ 975. Les sels de rubidium présentent de grandes analogies avec les sels de potassium. Comme eux ils sont précipités par le chlorure de platinicum et par l'oxyde de sulfuryle et d'aluminicum.

§ 976. *Oxyde de nitryle et de rubidium* $= O\left\{\begin{matrix} AzO^2 \\ Rb \end{matrix}\right.$.

Ce sel cristallise en prismes dodécagonaux terminés par des pyramides hexagonales, les cristaux sont anhydres, 100 parties d'eau en dissolvent 20,1 parties à 0° et 43,5 parties à 10°. Il décrépite au feu, par la chaleur il se fond et se transforme d'abord en sel de binitryle, puis celui-ci se décompose à une température plus élevée (§ 742).

§ 977. *Oxyde de sulfuryle et de rubidium* $= O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ Rb^2 \end{matrix}\right.$.

Par l'évaporation lente de sa solution, il cristallise en prismes incolores, anhydres; 100 parties d'eau à 70° en dissolvent 42,4 parties.

§ 978. *Oxyde de carbonyle et de rubidium* $= O^2\left\{\begin{matrix} CO \\ Rb^2 \end{matrix}\right.$.

On le prépare en précipitant le sel de sulfuryle par l'eau de baryte, on évapore à sec et on mêle le résidu d'oxyde de rubidium avec de l'oxyde de carbonyle et d'ammonium; si l'on chauffe davantage, le sel se fond dans son eau de cristallisation, en donnant une masse poreuse qui, à la chaleur rouge, éprouve la fusion ignée et donne, par le refroidissement, une masse blanche, cristalline, déliquescente, corrosive. Ce sel est presqu'insoluble dans l'alcool.

Si l'on fait passer un courant d'anhydride de carbonyle dans la solution du sel précédent, on obtient un sel acide $O^2\left\{\begin{matrix} CO \\ Rb \\ H \end{matrix}\right.$ qui, par l'évaporation dans le vide, donne des cristaux prismatiques solubles dans l'eau qui, par la chaleur, abandonnent de l'anhydride de carbonyle pour se transformer en sel neutre.

6°. — SELS DE COESIUM.

§ 979. Les sels de cœsium sont analogues aux sels de potassium et à ceux de rubidium ; le précipité formé dans leur solution par le chlorure de platinicum est un peu plus clair que le précipité formé dans les sels de potassium.

Au spectroscope, la présence du cœsium est accusée par trois raies : deux raies bleues *a* et *b* voisines et caractéristiques, la troisième raie *g*, située dans l'orangé, n'apparaît qu'avec les flammes intenses. Les raies *a* et *b* se montrent avec 5/10000 de milligramme de sel de cœsium, le sel de phosphoryle et le sel de silicium donnent cette réaction d'une manière sensible. 600 parties de cœsium mêlés à 1 partie de rubidium annulent la réaction de ce dernier métal. (fig. 11).

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE COESIUM.

§ 980. *Oxyde de nitryle et de cœsium* $= O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Cs\end{matrix}\right.$.

Ce sel se présente en cristaux anhydres, par la chaleur il se comporte comme le sel correspondant de potassium et celui de rubidium. Il est très-peu soluble dans l'alcool, 100 parties d'eau à 3°,2 en dissolvent 10,6 parties.

§ 981. *Oxyde de sulfuryle et de cœsium* $= O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Cs^2\end{matrix}\right.$.

· Il est incolore, 100 parties d'eau à — 2° en dissolvent 158 parties. Il forme des sels doubles avec les sels de sulfuryle à radical magnésium, aluminicum, nickelosum et cobaltosum. Si l'on traite l'oxyde de carbonyle et de cœsium par un excès d'oxyde de sulfuryle, et si l'on fond le résidu de l'évaporation à la chaleur rouge, on obtient une masse cristalline qui est le sel acide $O^2\left\{\begin{matrix}CO^2\\Cs\\H\end{matrix}\right.$. Ce sel fond sans altération à la chaleur rouge, mais à une température plus élevée il abandonne de l'anhydride de sulfuryle et se transforme en sel neutre.

§ 982. *Oxyde de carbonyle et de cœsium* $= O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Cs^2\end{matrix}\right.$.

On l'obtient comme le sel correspondant de rubidium. Sa solution donne, par l'évaporation, des cristaux déliquescents qui, par la chaleur, fondent dans leur eau de cristallisation en laissant une masse blanche, anhydre, déliquescente. Ce sel est soluble dans l'alcool absolu : 100 parties de ce liquide en dissolvent 11,1 parties à 19° et 20,1 parties à l'ébullition, c'est ce qui le distingue des sels de carbonyle de cette série ; cette dissolution dépose, par le refroidissement rapide, des cristaux grenus, tandis qu'un refroidissement lent donne lieu à de longues aiguilles.

L'anhydride de carbonyle transforme le sel neutre en sel acide $O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Cs\\H\end{matrix}\right.$.
Sa dissolution évaporée dans le vide donne des cristaux inaltérables à l'air, qui perdent facilement de l'anhydride de carbonyle pour se transformer en sel neutre, il suffit pour cela de faire bouillir sa dissolution.



B. — SÉRIE BARYTIQUE.

§ 983. Nous subdivisons la série barytique en quatre groupes:
1°. — Le *groupe barytique.*
2°. — Le *groupe strontique.*
3°. — Le *groupe calcique.*
4°. — Le *groupe magnésique.*

1°. — GROUPE BARYTIQUE.

§ 984. Nous rangeons dans le groupe barytique un genre de sels : les *sels de baryum.*

SELS DE BARYUM.

§ 985. Les sels de baryum s'obtiennent en remplaçant l'hydrogène basique des oxydes négatifs par le radical baryum (Ba). Les sels de baryum sont incolores, inodores, ils ont une saveur salée, désagréable. Le chlorure de baryum et l'oxyde de nitryle et de baryum sont seuls solubles dans l'eau, mais ils sont insolubles dans l'alcool. Les autres sels de baryum sont insolubles ou peu solubles dans l'eau.

La *potasse* produit, dans la solution concentrée des sels de baryum, un précipité blanc d'oxyde hydraté $O\left\{\begin{matrix}Ba\\H\end{matrix}\right.$ soluble dans beaucoup d'eau.

L'*ammoniaque* ne précipite pas les sels de baryum.

Les *sels de carbonyle alcalins* donnent un précipité blanc d'oxyde de carbonyle et de baryum $O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Ba^2\end{matrix}\right.$ soluble avec effervescence dans l'oxyde de nitryle et le chlorure d'hydrogène.

Le *sulfure d'hydrogène* et le *sulfure d'ammonium hydraté* ne précipitent pas les sels de baryum. Cependant le sulfure d'ammonium hydraté donne, dans la solution de l'oxyde de phosphoryle et de baryum et de l'oxyde d'oxalyle et de baryum, un précipité blanc de sel de phosphoryle ou de sel d'oxalyle insoluble dans la potasse et soluble dans l'oxyde d'acétyle.

Les *sels de phosphoryle alcalins* donnent un précipité blanc d'oxyde de phosphoryle et de baryum, soluble dans l'oxyde de nitryle.

L'*oxyde d'arsényle et de sodium* donne un précipité blanc d'oxyde d'arsényle et de baryum soluble dans l'oxyde de nitryle.

L'*oxyde de sulfuryle* et les *sels de sulfuryle solubles* produisent, dans les solutions même très-étendues, un précipité blanc, caractéristique, d'oxyde de sulfuryle et de baryum ($O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ba^2\end{matrix}\right.$) insoluble dans les acides.

L'*oxyde de chrômyle et de potassium* donne instantanément un pré-

Digitized by Google

cipité jaune serin d'oxyde de chrômyle et de baryum soluble dans les acides.

Le *fluorure de silicium et d'hydrogène* donne un précipité blanc, cristallin de fluorure de silicium et de baryum $Fl^9\left\{\begin{matrix}Si^2\\Ba^3\end{matrix}\right.$, peu soluble dans l'oxyde de nitryle et le chlorure d'hydrogène étendus.

L'oxyde d'oxalyle ne produit un précipité blanc d'oxyde d'oxalyle et de baryum $(O^2\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\Ba^2\end{matrix}\right.)$ que dans les solutions concentrées. La précipitation est favorisée par l'addition d'ammoniaque; le précipité est soluble dans l'oxyde d'acétyle.

La *cyanure de ferrosum et de potassium* ne précipite pas les solutions étendues, mais il donne, dans les solutions concentrées et après quelque temps, un précipité blanc, cristallin.

Au *spectroscope*, les sels volatils de baryum donnent des raies assez compliquées; on aperçoit d'abord deux raies vertes *a* et *g* (fig. 12) plus brillantes que les autres, situées dans le vert, et qui persistent aprèsles autres; une troisième raie verte *b* située dans le vert mais plus faible que les autres; enfin, deux autres raies, l'une *d* aussi située dans le vert, et l'autre *e* dans le jaune; ces deux dernières sont moins caractéristiques. M. Bunsen dit que la raie *a* est visible avec 1/1000 de milligramme de sel de baryum. Si l'on a à faire à des sels de phosphoryle, de bore ou de silicium, il faut d'abord les fondre avec de l'oxyde de carbonyle et de sodium sur le fil de platine sur la lampe à alcool. On pulvérise le globule fondu et on le traite par l'eau bouillante, on décante et on répète ce lavage deux à trois fois. Il reste un résidu d'oxyde de carbonyle et de baryum avec lequel on opère.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE BARYUM.

§ 986. *Oxyde de nitryle et de baryum.* $= O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Ba\end{matrix}\right.$

Nous avons vu (§ 547) comment on préparait ce sel.

Il cristallise en octaëdres anhydres. Il est soluble dans 8 parties d'eau froide et dans 3 parties d'eau bouillante; il est moins soluble dans une liqueur acide, c'est ainsi qu'un excès d'oxyde de nitryle le précipite de sa dissolution; il est insoluble dans l'alcool. Quand on le chauffe, il se transforme d'abord en sel de binitryle; à une température plus élevée, celui-ci se décompose et on obtient de l'anhydride de baryum (§ 547).

§ 987. *Oxyde de perchloryle et de baryum.* $= O\left\{\begin{matrix}ClO^3\\Ba\end{matrix}\right.$

Nous avons vu sa préparation au § 354. Il se présente en cristaux incolores, déliquescents, solubles dans l'alcool.


Digitized by Google

§ 988. *Oxyde de chloryle et de baryum* $= O\left\{\begin{matrix} ClO^2 \\ Ba \end{matrix}\right.$

On l'obtient au moyen de l'oxyde de chloryle et potassium (§ 370). Il cristallise avec 6 pour 100 d'eau; il est soluble dans 4 parties d'eau froide.

§ 989 *Oxyde d iodyle et de baryum* $= O\left\{\begin{matrix} IoO^2 \\ Ba \end{matrix}\right.$

On le prépare au moyen de l'oxyde d'iodyle et de potassium (§ 370). C'est une poudre blanche, peu soluble, il se décompose par la chaleur comme tous les sels d'iodyle.

§ 990. *Oxyde de sulfuryle et de baryum* $= O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ Ba^2 \end{matrix}\right.$

On l'obtient en précipitant un sel de baryum par l'oxyde de sulfuryle ou un sel de sulfuryle soluble. Il est blanc, très-dense, c'est le corps le moins soluble que l'on connaisse, l'oxyde de sulfuryle accuse la présence de 1/2000000 de baryte dans une liqueur. On trouve ce corps dans la nature, il est connu sous le nom de *barytine*. Ce minérai, assez répandu, cristallise en prisme rhombique, il possède un éclat vitreux. Quand la barytine 'est pure, elle est incolore et transparente; sa densité est de 4, 7. Elle décrépite au feu et se fond difficilement au chalumeau.

§ 991. *Oxy-sulfure de sulfuryle et de baryum* $= \begin{matrix} O \\ S \end{matrix}\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ Ba^2 \end{matrix}\right.$

Il se prépare en faisant bouillir de la baryte avec des fleurs de soufre, il est peu soluble dans l'eau, il cristallise en aiguilles transparentes.

§ 992 *Oxyde de dithionyle et de baryum* $= O^2\left\{\begin{matrix} S^2O^4 \\ Ba^2 \end{matrix}\right.$

Nous avons vu sa préparation au § 403. Sa dissolution donne, par l'évaporation dans le vide, des cristaux prismatiques renfermant 19,50 pour cent d'eau; ils sont efflorescents, inaltérables à l'air, solubles dans 4,04 parties d'eau à 18°.

§ 993. *Oxyde de carbonyle et de baryum* $= O^2\left\{\begin{matrix} CO \\ Ba^2 \end{matrix}\right.$

On l'obtient en précipitant un sel de baryum par l'anhydride de carbonyle ou un sel do carbonyle soluble. Il est translucide, d'une couleur jaune-grisâtre; sa densité est 4,33. Il est très-peu soluble dans l'eau, celle-ci n'en dissout que 1/4000. On rencontre ce composé dans la nature, il constitue un minéral appelé *withérite*. Il fond à la chaleur blanche, puis il abandonne son oxyde de carbonyle.

Quand on fait passer un courant d'anhydride de carbonyle dans de l'eau tenant en suspension le sel neutre, celui-ci se dissout à l'état de sel acide $O^2\left\{\begin{matrix} CO \\ Ba \\ H \end{matrix}\right.$.

§ 994. *Oxyde de chrômyle et de baryum* $= O^2\left\{\begin{matrix} Cr^2O^2 \\ Ba^2 \end{matrix}\right.$

On obtient ce sel en précipitant un sel de baryum soluble par un sel de

de chrômyle alcalin. Il se présente sous la forme d'une poudre jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans les oxydes négatifs. On prépare de la même manière le sel de vanadyle, le sel de molybdyle et le sel de tungstyle ils sont tous insolubles dans l'eau, tandis que les sels correspondants des métaux alcalins sont solubles.

§ 995. *Oxyde manganyle et de baryum* $= O^2 \left\{ \begin{matrix} Mn^2O^2 \\ Ba^2 \end{matrix} \right.$

C'est une poudre verte très-peu soluble dans l'eau, que l'on obtient en chauffant du manganyle avec de la baryte au contact de l'oxygène.

§ 996. *Oxyde de permanganyle et de baryum* $= O^2 \left\{ \begin{matrix} Mn^4O^6 \\ Ba^2 \end{matrix} \right.$.

Nous avons vu sa préparation au § 436. Il est noir, inaltérable à l'air.

§ 997. *Oxydes de phosphoryle et de baryum.* — 1°. Lorsqu'on verse une solution d'oxyde de phosphoryle et de sodium $O^3 \left\{ \begin{matrix} PhO \\ Na^2 \\ H \end{matrix} \right.$ dans un sel de baryum, on obtient un précipité blanc d'oxyde de phosphoryle et de baryum acide $O^3 \left\{ \begin{matrix} PhO \\ Ba^2 \\ H \end{matrix} \right.$ très-peu soluble dans l'eau, soluble dans les acides. Si l'on emploie le sel neutre de sodium, on obtient un précipité blanc du sel neutre de baryum $O^3 \left\{ \begin{matrix} PhO \\ Ba^3 \end{matrix} \right.$ insoluble dans l'eau et également soluble dans les acides. Si l'on fait digérer le premier avec de l'oxyde de phosphoryle, il se dissout et par l'évaporation on obtient des cristaux blancs de l'autre sel acide $O^3 \left\{ \begin{matrix} PhO \\ Ba \\ H^2 \end{matrix} \right.$, inaltérables à l'air.

§ 998. Les sels d'arsényle sont analogues aux sels de phosphoryle et s'obtiennent de la même manière.

2°. — GROUPE STRONTIQUE.

§ 999. Le groupe strontique contient un genre de sels analogues aux sels de baryum, ce sont les *sels de strontium*.

SELS DE STRONTIUM.

§ 1000. Les sels de strontium sont formés en remplaçant l'hydrogène basique des oxydes négatifs par le radical strontium (Sr). Ces sels sont incolores, ils ressemblent beaucoup aux sels de baryum ; la plupart sont peu solubles dans l'eau.

La *potasse*, la *soude*, l'*ammoniaque*, les *sels de carbonyle alcalins*, l'*oxyde de phosphoryle et de sodium*, l'*oxyde d'oxalyle*, se comportent avec les sels de strontium comme avec les sels de baryum.

Digitized by Google

L'*oxyde de sulfuryle* et les *sels de sulfuryle* solubles donnent, dans la solution des sels de strontium, un précipité blanc d'oxyde de sulfuryle et de strontium ($O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Sr^2\end{matrix}\right.$) peu soluble dans l'eau et les alcalis. Ce précipité n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau comme l'oxyde de sulfuryle et de baryum, il se dissout dans 4000 parties d'eau, et cette dissolution est troublée par un sel de baryum. Aussi, ce précipité n'apparaît-il qu'après quelque temps dans les solutions étendues, et même dans les solutions concentrées si on se sert d'uno solution d'oxyde de sulfuryle et de calcium.

Le *fluorure de silicium et d'hydrogène* ne précipite pas la solution des sels de strontium. Ils ne sont pas non plus précipités par l'oxyde de perchloryle, le cyanure de ferrosum et de potassium et le sulfure d'hydrogène. Ils se comportent comme les sels de baryum avec le sulfure d'ammonium hydraté.

Les sels de strontium, en dissolution dans l'alcool, lui communique la propriété de brûler avec une flamme rouge cramoisi.

Les sels de strontium produisent quatre raies au spectroscope (fig. 15); l'une *a* jaune; deux raies vertes *b* et *g* et enfin une quatrième raie bleue caractéristique *d* située dans le bleu. Cette réaction est sensible avec 6/100000 de milligrammes. Les sels non volatils sont traités au préalable comme nous l'avons vu en parlant des sels de baryum.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE STRONTIUM.

§ 1001. *Oxyde de nitryle et de strontium* $= O\left\{\begin{matrix}Az\,O^2\\Sr\end{matrix}\right.$.

On l'obtient comme le sel correspondant de baryum. A la température ordinaire, il cristallise en octaèdres anhydres; à une température inférieure il cristallise avec 5 molécules d'eau de cristallisation.

§ 1002. *Oxyde de sulfuryle et de strontium* $= O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Sr^2\end{matrix}\right.$

On l'obtient par double décomposition, en précipitant le sel de nitryle par un sel de sulfuryle alcalin; il est blanc, très-peu soluble dans l'eau, moins insoluble cependant que l'oxyde de sulfuryle et de baryum, car l'eau que l'on a fait digérer avec ce sel est troublée par un sel de baryum. Sa densité est 3,89. On rencontre l'oxyde de sulfuryle et de strontium dans la nature, les minéralogistes l'appellent *célestine;* elle cristallise en prisme rhombique, son éclat est nacré, quand elle est pure elle est transparente, elle a quelquefois un éclat d'un bleu céleste; elle est insoluble dans les acides excepté dans l'oxyde de sulfuryle bouillant.

§ 1003. *Oxyde de carbonyle et de strontium* $= O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Sr^2\end{matrix}\right.$

On l'obtient en précipitant un sel de strontium par un sel de carbonyle

Digitized by Google

alcalin. On rencontre ce corps dans la nature. A la chaleur blanche il se décompose, il abandonne de l'anhydride de carbonyle et il reste de la strontiane, il ne se fond pas avant de se décomposer comme l'oxyde de carbonyle et de baryum.

3°. — GROUPE CALCIQUE.

§ 1004. Nous rangeons dans ce groupe les *sels de calcium*.

SELS DE CALCIUM.

§ 1005. Les sels de calcium sont formés par la substitution du radical calcium (Ca) à l'hydrogène basique des oxydes négatifs.

Ces sels sont incolores, ils ont une saveur particulière, amère et salée.

Ils se comportent comme les sels de baryum avec la *potasse*, la *soude*, l'*ammoniaque*, les *sels de carbonyle alcalins* et l'*oxyde de phosphoryle et de sodium*.

Ils ne sont pas précipités par le *fluorure de silicium et d hydrogène*, l'*oxyde de chrômyle et de potassium* et le *cyanure de ferrosum et de potassium*.

Le *sulfure d'hydrogène* et le *sulfure d'ammonium hydraté* ne les précipitent pas. Cependant l'oxyde de phosphoryle et de calcium et l'oxyde d'oxalyle et de calcium, en dissolution dans une liqueur acide, sont précipités par le sulfure d'ammonium hydraté comme les sels de baryum et de strontium correspondant, seulement le précipité d'oxyde d'oxalyle et de calcium, qui est insoluble dans la potasse, l'est aussi dans l'oxyde d'acétyle.

L'oxyde d'oxalyle et l'oxyde d'oxalyle et d'ammonium produisent, dans les solutions même très-étendues, un précipité blanc d'oxyde d'oxalyle et de calcium $(O^2\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\Ca^2\end{matrix}\right.)$ soluble dans le chlorure d'hydrogène et l'oxyde de nitryle, mais insoluble dans l'oxyde d'acétyle. La présence de l'ammoniaque favorise la précipitation.

L'oxyde de sulfuryle et *les sels de sulfuryle* solubles produisent, dans les solutions concentrées des sels de calcium, un précipité blanc d'oxyde de sulfuryle et de calcium $(O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ca^2\end{matrix}\right.)$, insoluble dans les acides. Ce précipité est soluble dans une grande quantité d'eau, aussi ne se forme-t-il pas dans les solutions trop étendues, il apparaît cependant si l'on ajoute de l'alcool, parce qu'il est insoluble dans ce liquide.

Les sels de calcium communiquent à l'alcool la propriété de brûler avec une flamme rouge-jaunâtre qu'il ne faut pas confondre avec la coloration rouge cramoisi que produisent les sels de strontium.

Digitized by Google

Les sels de calcium étant traités au chalumeau, sur le charbon, donnent un éclat éblouissant à l'extrémité de la flamme.

Le spectre du calcium est bien caractérisé par une raie *a* orangée très-brillante et par une autre raie verte *b* aussi très-vive située dans le vert. il existe encore une autre raie *c* dans le violet (fig. 14) assez brillante. Cette réaction accuse 6/100000 de milligramme de chlorure de calcium. Les sels de calcium formés par les acides fixes ne donnent pas de réaction ; s'ils sont attaqués par le chlorure d'hydrogène, il faut les humecter avec ce liquide sur le fil de platine même, avant de les introduire dans la flamme. Les sels de silicium, qui sont inattaquables par le chlorure d'hydrogène, seront porphyrisés avec du fluorure d'ammonium, puis chauffés sur la lame de platine. On l'humecte avec de l'oxyde de sulfuryle et on évapore. Le résidu est alors introduit dans la flamme du spectroscope, mais les raies de calcium n'apparaissent qu'après quelque temps, et on aperçoit d'abord les raies du potassium, du sodium et du lithium. Pour faire apparaître la raie du calcium, il est souvent nécessaire de chauffer la matière au feu de réduction et de l'humecter avec du chlorure d'hydrogène.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE CALCIUM.

§ 1006. *Oxyde de nitryle et de calcium* $= O\begin{cases} AzO^2 \\ Ca \end{cases}$.

On l'obtient en dissolvant l'oxyde de carbonyle et de calcium dans l'oxyde de nitryle et en faisant cristalliser. Il est blanc, déliquescent, très-soluble dans l'eau.

§ 1007. *Oxyde de chloryle et de calcium* $= O\begin{cases} ClO^2 \\ Ca \end{cases}$.

On le prépare par voie directe ou par double décomposition de l'oxyde de chloryle et de potassium en solution saturée à chaud, avec le fluorure de silicium et de calcium $Fl^3\begin{cases} Si^2 \\ Ca^3 \end{cases}$. On le prépare encore on faisant passer un courant de chlore dans un lait de chaux, on obtient d'abord un mélange d'oxyde de chlore et de calcium et de chlorure de calcium, mais si l'on continue à faire arriver du chlore, le sel de chlore se décompose, comme nous allons le voir, et se transforme en sel de chloryle, surtout si l'on chauffe légèrement. Il est très-soluble dans l'eau et l'alcool, déliquescent.

§ 1008. *Oxyde de chlore et de calcium* $= O\begin{cases} Cl \\ Ca \end{cases}$.

On obtient ce sel à l'état de pureté, en ajoutant une dissolution d'oxyde de chlore à un lait de chaux, et en ayant soin que la chaux soit en excès, car si l'oxyde de chlore vient à dominer le sel de chlore se décompose en sel de chloryle et chlorure :

$$5\,O\begin{cases} Cl \\ Ca \end{cases} + 3\,O\begin{cases} Cl \\ Ca \end{cases} = 2\,O\begin{cases} ClO^2 \\ Ca \end{cases} + 4\,Cl,Ca$$

Google

Ce sel est blanc, pulvérulent, tres-soluble dans l'eau, il répand une odeur d'oxyde de chlore.

On donne, dans le commerce, le nom de *chlorure de chaux*, à un mélange d'oxyde de chlore et de calcium et de chlorure de calcium. On obtient ce composé en faisant passer un courant de chlore sur de la chaux éteinte (§ 763), mais il faut arrêter l'opération avant que toute la chaux soit transformée en sel de chlore et chlorure; car si l'on continue à faire arriver du chlore, le sel de chlore se décompose comme nous l'avons dit plus haut en sel de chloryle et chlorure, surtout si l'on chauffe légèrement pour activer la réaction.

Cette matière, traitée par l'eau et décantée, donne un liquide qui possède un pouvoir décolorant et désinfectant énergique. En présence des matieres organiques colorées et de ce corps, l'eau est décomposée, son hydrogène se porte sur le chlore, et l'oxygène à l'état naissant oxyde la matière organique et la décolore; c'est de cette façon qu'il agit sur les étoffes colorées :

$$O\begin{cases}Cl\\Ca\end{cases} + O\begin{cases}H\\H\end{cases} = O\begin{cases}Ca\\H\end{cases} + \frac{Cl,H}{O,O}$$

On emploie encore cette matière comme désinfectant; l'oxyde de chlore est chassé par l'oxyde de carbonyle de l'air, et il détruit les substances qui dégagent ces odeurs.

§ 1009. *Oxyde de sulfuryle et de calcium* $= O^2\begin{cases}SO^2\\Ca^2\end{cases}$.

Ce sel, connu généralement sous le nom de *plâtre*, est très-répandu dans la nature et souvent employé dans les arts. On le trouve sous deux états : *anhydre* et *hydraté*. Le sel anhydre est appelé *karsténite* par les minéralogistes, et le second est nommé *gypse*.

La *karsténite* a pour formule $O^2\begin{cases}SO^2\\Ca^2\end{cases}$, elle cristallise en prisme rhombique; quand elle est pure, elle est blanche, transparente, sa densité est 2,9. Elle fond à la chaleur rouge, si on la laisse refroidir lentement elle prend une texture cristalline dont les clivages ramènent à la forme naturelle.

Le *gypse* est représenté par la formule $O^2\begin{cases}SO^2\\Ca^2\end{cases} + O\begin{cases}H\\H\end{cases}$. Sa forme cristalline primitive est le prisme klinorhombique. Quand il est pur, il est transparent, vitreux transversalement. Sa densité est de 2,4; il perd 21 pour 100 d'eau par la calcination à 200°, il devient blanc. Le gypse est peu soluble dans l'eau, il en exige 400 parties pour se dissoudre. Il est très-répandu dans les terrains tertiaires des environs de Paris, on le trouve sous beaucoup de variétés, mais surtout sous la forme (fig. 15), alors on lui donne le nom de *gypse en fer de lance*, il se laisse cliver en lames minces, transparentes. Il existe encore une autre variété formée d'une foule de petits cristaux qui s'entrelacent les uns dans les autres, cette variété est connue sous le nom d'*albâtre gypseux*, elle est employée pour

confectionner des objets d'ornements. La pierre à plâtre est également formée par une agglomération de petits cristaux, mais elle n'est pas pure, elle renferme des matières étrangeres, tels que du sable, du calcaire et de l'argile.

L'oxyde de sulfuryle et de calcium présente dans sa solubilité une anomalie analogue à celle que présente l'oxyde de sulfuryle et do sodium, sa solubilité va en augmentant jusqu'à 35°, puis elle diminue, ainsi que l'indique le tableau suivant :

100 parties d'eau	à 0°	en dissolvent	0,205	parties.
»	5°	»	0,219	»
»	12°	»	0,233	»
»	20°	»	0,241	»
»	30°	»	0,249	»
»	35°	»	0,254	»
»	40°	»	0,252	»
»	50°	»	0,251	»
»	60°	»	0,248	»
»	70°	»	0,244	»
»	80°	»	0,239	»
»	90°	»	0,231	»
»	100°	»	0,217	»

Si l'on évapore lentement sa dissolution, ce sel cristallise en petits cristaux prismatiques.

Le gypse perd son eau par la calcination, mais il peut reprendre cette eau et alors la combinaison se fait avec dégagement de chaleur, il la reprend d'autant plus promptement que la calcination a eu lieu à une température plus modérée. C'est sur cette propriété qu'est basé son emploi dans les arts, le plâtre est d'abord calciné pour le déshydrater, il est ensuite moulu; en le mêlant alors avec de l'eau, pour en former une pâte liquide, il s'y combine, se retransforme en sel hydraté et devient dur.

§ 1010. *Oxyde de bisulfuryle et de calcium* $= O^2 \left\{ \begin{matrix} SO \\ Ca^2 \end{matrix} \right.$.

Il cristallise avec 1 molécule d'eau, il est blanc, pulvérulent, soluble dans 800 parties d'eau froide, plus soluble dans l'eau renfermant de l'oxyde de bisulfuryle.

§ 1011. *Oxy-sulfure de sulfuryle et de calcium* $= \begin{matrix} O \\ S \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} SO^2 \\ Ca^2 \end{matrix} \right.$

Il contient 6 molécules d'eau de cristallisation. On l'obtient en faisant passer un courant d'anhydride de bisulfuryle dans le sulfure de calcium obtenu en faisant bouillir dans l'eau un mélange de chaux et de fleurs de soufre. Il est soluble à peu près dans son poids d'eau froide.

§ 1012. *Oxyde de carbonyle et de calcium* $= O^2 \left\{ \begin{matrix} CO \\ Ca^2 \end{matrix} \right.$.

L'oxyde de carbonyle et de calcium est un des corps les plus répandus

dans la nature, les minéralogistes lui donnent le nom de *calcaire*. Le calcaire cristallise en rhomboèdre; quand il est pur, il est blanc, transparent. Il fait effervescence avec les acides. Par la calcination, il abandonne l'anhydride de carbonyle et donne de la chaux vive; si on le soumet à une température élevée dans un espace fermé, de manière à ce que l'anhydride de carbonyle ne puisse se dégager, par exemple dans un canon de fusil, le calcaire se fond et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline qui a l'aspect du marbre. L'oxyde de carbonyle et de calcium n'est pas sensiblement soluble dans l'eau, mais il se dissout en assez forte proportion dans l'eau chargée d'anhydride de carbonyle, probablement à l'état de sel acide $O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Ca\\H\end{matrix}\right.$. La densité du calcaire est de 2,72. On rencontre le calcaire dans presque tous les terrains neptuniens anciens et modernes, sous une foule de variétés dont voici les principales :

1°. Le calcaire cristallisé en rhomboèdre aigu (fig. 16), c'est la forme primitive.

2°. Le calcaire cristallisé en scalénoèdre (fig. 17), c'est un solide à 12 faces triangulaires dont 6 arêtes *ab*, *bc*, *cd*, etc., sont égales, les 6 arêtes therminales *ao*, *co*, *bo'*, *do'*, etc., sont plus courtes que les arêtes therminales *bo*, *do*, *ao'*, *co'*, etc.

3°. La variété concrétionnée qui comprend les formes conique, cylindrique, fistulaire, on les rencontre dans les cavernes, elles sont connues sous les noms de *stalactiques* et de *stalagmites*, ils sont formés par l'infiltration des eaux qui contiennent en dissolution le sel acide de carbonyle. Chaque goutte d'eau, arrivant par infiltration, abandonne au contact de l'air son excès d'anhydride de carbonyle et il se sépare du calcaire cristallisé; une nouvelle goutte succédant à la première vient accumuler une nouvelle quantité de calcaire et il se produira, après un temps très-long, un cône de calcaire dont la pointe sera tournée vers le bas. Mais comme une partie de l'eau calcareuse tombe sur le sol avant d'avoir abandonné son excès d'anhydride de carbonyle, il se produira sur le sol un cône dont la pointe sera dirigée vers le haut. Au bout d'un temps considérable, les deux cônes se réuniront par la pointe.

4°. La variété compacte appelée aussi *castine*, employée comme fondant dans les hauts-fourneaux et pour fabriquer la chaux.

5°. La variété appelée *calcaire à crinoïdes* ou *petit granit*, formée de lamelles d'un aspect nacré et qui ne sont autre chose que des petits coquillages réunis entr'eux par un ciment calcareux. On l'emploie dans les constructions comme pierre à bâtir.

6°. La variété terreuse, grossière, qui constitue la *craie*.

7°. Les *marbres*, on donne le nom de marbre au calcaire capable d'être poli. Les marbres sont différemment colorés. On distingue le marbre blanc, le marbre noir, les marbres veinés traversés par des veines de différentes couleurs, noires, grises, blanches, vertes et rouges, le marbre

Digitized by Google

aiguillé ou petit granit poli, l'albâtre calcareux qu'il faut distinguer de l'albâtre gypseux.

On rencontre encore dans la nature une variété de calcaire appelée *aragonite*, qui cristallise en prisme rhombique, elle est transparente quand elle est pure, elle est phosphorescente à la chaleur; sa densité est 3,75. Sous l'action d'une chaleur intense, les cristaux tombent en poussière, alors le prisme rhombique se transforme en rhomboèdre qui est la forme primitive du calcaire. L'aragonite est généralement cristallisée en prismes à 6 et 8 faces terminés par un sommet dièdre. On rencontre l'aragonite dans trois gisements, dans les gîtes métallifères, dans les dépôts métamorphiques et dans les roches basaltiques. On peut, d'une dissolution calcareuse, obtenir à volonté du calcaire rhomboédrique ou de l'aragonite prismatique, suivant qu'on opère la précipitation à chaud ou à froid.

§ 1015. L'oxyde de carbonyle et de calcium forme avec l'oxyde de carbonyle et de sodium un sel double qui a pour formule $O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Ca\\Na\end{matrix}\right. + 2\,1/2\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$

On le rencontre dans la nature cristallisé. Ce sel se dissout dans l'eau sans altération; mais si on lui enlève son eau de cristallisation par la chaleur, l'eau le décompose en oxyde de carbonyle et de sodium qui se dissout et en oxyde de carbonyle et de calcium insoluble.

§ 1016. On trouve aussi dans la nature le sel double analogue de calcium et de baryum $O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Ca\\Ba\end{matrix}\right.$, mais on n'est pas parvenu à le préparer; les minéralogistes le nomment *barytocalcite*.

§ 1017. *Oxyde de phosphoryle et de calcium.* — 1°. Nous avons vu (§ 140) que la cendre des os était formée de 4/5 d'oxyde de phoshoryle et de calcium et de 1/5 d'oxyde de carbonyle et de calcium. Le sel de phosphoryle des os est le sel neutre, il a pour formule $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Ca^3\end{matrix}\right.$. On le rencontre aussi dans la nature cristallisé en primes hexagonaux, les minéralogistes le nomment *apatite;* il est mélangé, dans ce minéral, avec du chlorure de calcium.

2°. Lorsqu'on traite la cendre d'os par l'oxyde de sulfuryle, (§ 140) il se précipite de l'oxyde de sulfuryle et de calcium et il reste en dissolution un sel de phosphoryle acide à 2 atomes d'hydrogène basique :

$$O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Ca^3\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. = O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Ca\\H^2\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ca^2\end{matrix}\right.$$

Si l'on concentre la liqueur décantée, ce sel se dépose sous forme de paillettes cristallines, incolores, très-solubles dans l'eau, déliquescentes.

3°. Lorsqu'on verse une dissolution d'oxyde de phosphoryle et de sodium $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Na^2\\H\end{matrix}\right.$ dans une dissolution de chlorure de calcium, on obtient un

Digitized by Google

précipité blanc, gélatineux qui est l'autre sel acide $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\ Ca^2\\ H\end{matrix}\right. + 2O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.$

Si l'on fait digérer ce sel avec de l'ammoniaque, il se transforme en sel neutre $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\ Ca^3\end{matrix}\right.$. Le même précipité de sel neutre se produit encore quand on verse un excès d'oxyde de phosphoryle dans une solution de chlorure de calcium, et lorsqu'on sature la liqueur par l'ammoniaque :

$$3O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\ Ca^2\\ H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}AzH^4\\ H\end{matrix}\right. = 2O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\ Ca^3\end{matrix}\right. + \frac{O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\ Az\,H\\ H^2\end{matrix}\right.}{O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.}$$

4°. Lorsqu'on chauffe, à la chaleur rouge, le sel de phosphoryle $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\ Ca\\ H^2\end{matrix}\right.$ il se transforme en une masse vitreuse, insoluble dans l'eau et qui est le sel de métaphosphoryle $O\left\{\begin{matrix}PhO^2\\ Ca\end{matrix}\right.$

§ 1018. *Oxyde d'arsényle et de calcium.* — On trouve dans la nature le sel d'arsényle acide $O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\ Ca^2\\ H\end{matrix}\right.$, les minéralogistes l'appellent *pharmacolithe*, il renferme 24 pour cent d'eau ; il est rarement cristallisé, il se présente souvent en petits mamelons à texture fibreuse, radiée ; il est souvent coloré en rose par l'érythrine (sel d'arsényle de cobalt).

On connait aussi le second sel acide $O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\ Ca\\ H^2\end{matrix}\right.$, et le sel neutre $O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\ Ca^3\end{matrix}\right.$. On obtient le premier en saturant la chaux par l'oxyde d'arsényle. On obtient le sel neutre en précipitant le sel acide $O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\ Ca^2\\ H\end{matrix}\right.$ par l'ammoniaque.

§ 1019 *Oxyde de silicium et de calcium.* — L'oxyde de silicium et de calcium simple se trouve dans la nature, on le nomme *spath en tables.*

On trouve, dans la nature, un grand nombre de sels de silicium doubles de calcium et d'autres métaux, nous en parlerons en temps et lieu. Nous citerons pour le moment le minéral appelé *apophillite* dont la formule est $O^{30}\left\{\begin{matrix}Si^{20}\\ K^2\\ Ca^{16}\end{matrix}\right. + 16O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.$, il cristallise en octaèdre à base carrée.

Enfin nous avons vu que l'oxyde de silicium et de calcium entre dans la composition du verre (§ 953).

4°. — GROUPE MAGNÉSIQUE.

§ 1020. Le groupe magnésique contient un genre de sels que nous nommons *sels de magnésium.*

SELS DE MAGNÉSIUM.

§ 1021. Les sels de magnésium s'obtiennent en remplaçant l'hydrogène basique des oxydes négatifs par le radical magnésium (Mg).

Ils sont incolores, ils ont une saveur amère ; sauf le sel de sulfuryle et le sel de phosphoryle, ils sont décomposés à la chaleur rouge. Leur solution n'est précipitée ni par le sulfure d'hydrogène, ni par l'oxyde de sulfuryle, ni par l'oxyde de perchloryle, ni par le fluorure de silicium et d'hydrogène.

Les *alcalis* et la *baryte* produisent, dans leur solution, un précipité blanc, volumineux d'oxyde de magnésium hydraté, insoluble dans les alcalis, soluble dans les sels ammoniacaux. La présence des matières organiques n'empêchent pas la précipitation.

L'*ammoniaque* donne le même précipité dans les solutions neutres, elle ne précipite pas les solutions acides ni les solutions renfermant un sel d'ammonium, parce qu'il se forme un sel double de magnésium et d'ammonium indécomposable par l'ammoniaque.

Les *sels de carbonyle alcalins* donnent, surtout à chaud, un précipité blanc d'oxyde de carbonyle et de magnésium soluble dans les sels d'ammonium. Si la liqueur est acide, le précipité ne se forme que par l'ébullition.

L'oxyde de carbonyle et d'ammonium ne précipitent pas à froid les sels de magnésium, et à chaud il ne les précipite qu'incomplètement.

L'eau de chaux y produit un précipité blanc d'oxyde de magnesium hydraté.

L'oxyde de phosphoryle et de sodium donne, surtout à chaud et dans les solutions concentrées, un précipité blanc d'oxyde de phosphoryle et de magnésium $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Mg^2\\H\end{matrix}\right.$. Il ne précipite pas les solutions étendues, mais si l'on y ajoute de l'ammoniaque, il y produit un précipité blanc cristallin d'oxyde de phosphoryle, de magnésium et d'ammonium $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Mg^2\\AzH^4\end{matrix}\right.$ insoluble dans les sels d'ammonium, soluble dans les acides. Si la liqueur est très-étendue, le précipité ne se forme qu'au bout de quelque temps, on peut en hâter la formation en agitant.

Le *sulfure d'ammonium hydraté* précipite les sels de magnésium à

Digitized by Google

l'état de sel de phosphoryle blanc, si la liqueur renferme de l'oxyde de phosphoryle et de magnésium ; ce précipité est insoluble dans la potasse et soluble dans l'oxyde d'acétyle.

L'oxyde d'oxalyle ne précipite pas les sels de magnésium; mais l'*oxyde d'oxalyle et d'ammonium* donne un précipité blanc d'oxyde d'oxalyle et de magnésium soluble dans les sels d'ammonium.

Si l'on humecte les sels de magnésium avec de l'oxyde de nitryle et de cobalt, ils donnent au chalumeau sur le charbon, une perle de couleur chaire.

ETUDE DES PRINCIPAUX SELS DE MAGNÉSIUM.

§ 1022. *Oxyde de nitryle et de magnésium* $= O\left\{\begin{matrix} AzO^2 \\ Mg \end{matrix}\right.$.

On le prépare en dissolvant la magnésie dans l'oxyde de nitryle; il cristallise avec 3 molécules d'eau. Il est très-soluble dans l'eau, déliquescent. Il se décompose tres-facilement; vers 100° il commence déjà à donner des vapeurs d'oxyde de nitryle; vers 250° il se transforme en sel basique ayant pour formule $O^3\left\{\begin{matrix} (AzO^2)^2 \\ Mg^4 \end{matrix}\right. + 4\,O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.$; en dessous du rouge sombre il se décompose en laissant de l'anhydride de magnésium.

§ 1023. *Oxyde de chloryle et de magnésium* $= O\left\{\begin{matrix} ClO^2 \\ Mg \end{matrix}\right.$.

On le prépare comme le sel correspondant de calcium.

§ 1024. *Oxyde de bisulfuryle et de magnésium* $= O^2\left\{\begin{matrix} SO \\ Mg^2 \end{matrix}\right.$.

Il se dissout dans un excès d'anhydride de bisulfuryle et cristallise par l'évaporation, il se dissout dans 20 parties d'eau froide; sa dissolution absorbe l'oxygène de l'air et le sel se transforme en sel de sulfuryle. On le prépare en faisant passer un courant d'anhydride de bisulfuryle en excès dans de l'eau tenant en suspension de la magnésie ou de l'oxyde de carbonyle et de magnésium.

§ 1025. *Oxyde de sulfuryle et de magnésium* $= O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ Mg^2 \end{matrix}\right.$.

On le prépare en traitant, par l'oxyde de sulfuryle, l'oxyde de carbonyle et de magnésium et faisant cristalliser. Le sel cristallise à la température ordinaire avec 7 molécules d'eau de cristallisation ; à une température plus élevée, les cristaux n'en contiennent plus que 6 molécules. A une température inférieure à 0°, on obtient de gros cristaux renfermant 12 molécules d'eau. L'oxyde de sulfuryle et de magnésium est blanc, il possède une saveur salée et amère, il est efflorescent, 100 parties d'eau en dissolvent 6 parties à 0°, 32, 77 parties à 14°,5 et 72 parties à 97°.

On rencontre ce sel tout formé dans la nature, il existe dans certaines eaux minérales et notamment dans celles d'Epsom en Angleterre, de Sedlitz et de Pullna en Bohême ; on l'en retire par l'évaporation spontanée ou



en les concentrant par la chaleur. On explique la formation de ce sel par la double décomposition de l'oxyde de sulfuryle et de calcium en dissolution avec le calcaire magnésien; on peut prouver cette formation par une expérience, en filtrant lentement et à plusieurs reprises de l'eau saturée d'oxyde de sulfuryle et de calcium à travers une couche épaisse de calcaire magnésien.

Ce sel, employé en médecine comme purgatif, est connu vulgairement sous le nom do *sel d'Angleterre*.

Lorsqu'on soumet ce sel à l'action de la chaleur, il perd son eau de cristallisation, à 240° il n'en renferme plus qu'une molécule qu'il peut perdre à une température plus élevée, à la chaleur rouge il se fond sans décomposition. Lorsqu'on le calcine avec du charbon, on obtient, non pas du sulfure comme avec les sels de sulfuryle de cette série, mais bien de l'anhydride de magnésium. A une température peu élevée, il est décomposé par le chlorure de sodium et on obtient :

$$O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Mg^2\end{matrix}\right. + 2\,Cl,Na = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Na^2\end{matrix}\right. + 2\,Cl,Mg$$

Ce sel peut former des sels doubles avec les sels de sulfuryle alcalins et celui d'ammonium, ces sels cristallisent facilement et ont pour formules :

$$O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Mg\\K\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Mg\\AzH^4\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

§ 1026. *Oxyde de carbonyle et de magnésium* $= O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Mg^2\end{matrix}\right.$.

Ce composé se rencontre dans la nature, il constitue un minéral appelé *magnésite*, alors il est anhydre, on le trouve en masses compactes et quelquefois cristallisé en rhomboëdres.

On peut le préparer artificiellement en versant un sel de carbonyle alcalin dans une dissolution d'un sel de magnésium, il se produit alors un précipité blanc, gélatineux; qui est une combinaison d'oxyde de carbonyle et de magnésium et d'oxyde de magnésium. On prépare ce produit en grand pour la médecine, on le trouve dans le commerce sous le nom do *magnésie blanche;* sa formule est :

$$O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Mg^2\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}Mg\\H\end{matrix}\right.$$

Si l'on fait passer un courant d'anhydride de carbonyle dans de l'eau tenant ce composé en suspension, ce dernier se dissout à l'état de sel acide. Cette dissolution, abandonnée à l'air, laisse déposer de beaux cristaux prismatiques de sel de carbonyle neutre dont la formule est :

$$O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Mg^2\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Digitized by Google

Si la dissolution a eu lieu à une basse température, les cristaux renferment 5 molécules d'eau.

On peut obtenir le sel de carbonyle anhydre, en évaporant à chaud la dissolution du sel acide dans un courant continu d'anhydride de carbonyle.

On rencontre dans la nature l'oxyde de carbonyle et de magnésium eu combinaison avec l'oxyde de carbonyle et de calcium, constituant une roche très-répandue nommé *dolomie*. Sa formule est :

$$O^2\begin{cases}CO\\Mg\\Ca\end{cases}$$

La forme primitive de la dolomie est le rhomboëdre obtu; son éclat est nacré, elle est blanche à l'état de pureté, sa densité est de 2,9; elle est infusible et soluble dans les acides avec peu d'effervescence. Ce composé forme des rocehs importantes dans les terrains primaires et secondaires et accidentellement dans les terrains tertiaires, on la trouve aussi dans les terrains métamorphiques, c'est-à-dire, dans ceux qui ont subi des altérations. La dolomie parait être formée par l'action du calcaire sur l'oxyde de sulfuryle et de magnésium, c'est ce que semble prouver l'expérience suivante de Haidinger : Si l'on chauffe, dans un tube de verre fermé à la lampe, un mélange d'oxyde de carbonyle et de calcium et d'oxyde de sulfuryle et de magnésium en dissolution dans l'eau, il se forme de la dolomie et de l'oxyde de sulfuryle et de calcium. Si l'on opère à une basse température, nous avons vu § 1025 qu'on obtenait la réaction contraire, alors par l'action des eaux chargées d'oxyde de sulfuryle et de calcium sur l'oxyde de carbonyle et de magnésium, il se produit de l'oxyde de sulfuryle et de magnésium.

§ 1027. *Oxydes de phosphoryle et de magnésium.* — Lorsqu'on traite l'oxyde de carbonyle et de magnésium par l'oxyde de phosphoryle, on obtient le sel acide :

$$O^3\begin{cases}PhO\\Mg^2\\H\end{cases} + 7\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Ce sel est soluble dans 15 à 20 parties d'eau. A 100° il perd 4 molécules d'eau de cristallisation, à 175° il perd les 3 autres molécules, puis son eau de constitution pour se transformer en sel de pyrophosphoryle.

L'oxyde de phosphoryle et de magnésium forme, avec l'oxyde de phosphoryle et d'ammonium, des sels doubles très-peu solubles dans l'eau. Ainsi, si l'on verse une dissolution d'oxyde de phosphoryle et d'ammonium dans une dissolution chaude d'oxyde de sulfuryle et de magnésium, il se précipite, par le refroidissement, des cristaux grenus qui ont pour formule:

$$O^3\begin{cases}PhO\\AzH^4\\Mg\\H\end{cases} + 1\,1/2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Mais si l'on ajoute au préalable du chlorure d'ammonium à la dissolu-

tion du sel de magnésium, avant d'y verser de l'ammoniaque, on obtient un précipité grenu, insoluble dans la liqueur ammoniacale et qui a pour formule :

$$O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\ Mg^2\\ AzH^4\end{matrix}\right. + 3O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.$$

C'est à cet état qu'on précipite la magnésie de ses dissolutions dans les analyses.

§ 1028. *Oxydes d'arsényle et de magnésium* — Ces sels sont analogues aux sels de phosphoryle. On connait aussi un sel double analogue au sel double de phosphoryle et qui a pour formule :

$$O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\ Mg^2\\ AzH^4\end{matrix}\right. + 6O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.$$

On l'obtient en versant une dissolution d'un sel de magnésium dans une dissolution d'oxyde d'arsényle rendue ammoniacale; au bout de quelques instants il se dépose en petits cristaux qui demandent plus de 6000 parties d'eau pour se dissoudre.

Par la calcination au rouge, ce sel perd son ammoniaque pour se transformer en sel d'arsényle $O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\ Mg^2\\ H\end{matrix}\right.$.

§ 1029. *Oxyde de bore et de magnésium* — Lorsqu'on fait bouillir de la magnésie blanche avec un excès d'oxyde de bore, on obtient deux sels de bore qui ont pour formules :

$$O^9\left\{\begin{matrix}Bo^3\\ Mg\\ H^8\end{matrix}\right. + 5O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right. \text{ et } O^9\left\{\begin{matrix}Bo^3\\ Mg^2\\ H^7\end{matrix}\right. + 4\,1/2\,O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.$$

On rencontre, dans la nature, un sel de bore nommé *boracite* et dont la formule est $O^6\left\{\begin{matrix}Bo^2\\ Mg^3\\ H^3\end{matrix}\right.$.

On connait aussi des sels de bore doubles. 1°. Quand on soumet à l'évaporation spontanée un mélange des dissolutions de borax et d'oxyde de sulfuryle et de magnésium, il se dépose des cristaux transparents dont la formule est :

$$O^6\left\{\begin{matrix}Bo^2\\ Mg\\ Na\\ H^4\end{matrix}\right. + 13O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.$$

2°. On trouve dans la nature un minéral rare cristallin, que l'on appelle *hydroboracite* dont la composition est exprimée par la formule :

$$O^6\left\{\begin{matrix}Bo^2\\ Mg^2\\ Ca^3\end{matrix}\right. + 4\,1/2\,O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.$$

Digitized by Google

C'est un sel double de magnésium et de calcium, il abandonne une partie de son eau de cristallisatian par la calcination.

§ 1030. *Oxydes de silicium et de magnésium.* — Ces sels sont très-nombreux, on les trouve dans la nature, les minéralogistes leur donnent les noms de: *talc, serpentine, magnésite, stéatite, péridot.*

Le *talc* constitue une roche assez répandue, sa formule est représentée par $O^3\begin{cases}Si\\Mg\\H^2\end{cases}$. Il se laisse diviser en lamelles blanches, fort minces, flexibles sans élasticité. Il ne contient pas d'eau.

La *serpentine* diffère du talc par sa composition, en ce qu'elle renferme 10 pour 100 d'eau, elle est verte, elle constitue des roches considérables. Elle se laisse couper et travailler au tour, on s'en sert pour fabriquer des objets d'ornements.

La *magnésite*, appelée aussi *écume de mer*, diffère du talc en ce qu'elle contient 20 pour 100 d'eau, elle est rude au toucher.

La *stéatite* renferme 6 pour 100 d'eau, sa texture est compacte, onctueuse au toucher.

Le *péridot* diffère des précédents par sa composition chimique qui est représentée par la formule $O^3\begin{cases}Si\\Mg^2\end{cases}$, c'est le sel de silicum neutre.

On rencontre aussi dans la nature des sels de silicium doubles ayant pour radical basique le magnésium et un autre métal. Les principaux sont les sels doubles à radical basique, de magnésium et de calcium, ce sont :

$$\text{Le } pyroxène = O^{12}\begin{cases}Si^4\\Mg^3\\Ca^3\\H^6\end{cases}$$

$$L'amphibole = O^9\begin{cases}Si^3\\Mg^3\\Ca\\H^3\end{cases}$$

Ce sont des roches anciennes, très-répandues; quelquefois la magnésie y est remplacée en partie par de l'oxyde de fer qui leur donne une couleur verte ou noire ; on en trouve souvent de beaux cristaux dans les laitiers des hauts-fourneaux. Enfin nous citerons encore la *trémolite* et la *diopsite*; la trémolite a pour formule $O^6\begin{cases}Si^2\\Mg^3\\Ca\\H^2\end{cases}$, elle est blanche.

C. — SÉRIE FERRIQUE.

§ 1031. Nous subdivisons la série ferrique en dix groupes :

Digitized by Google

1°. — Le *groupe molybdique.*
2°. — Le *groupe tungstique.*
3°. — Le *groupe vanadique.*
4°. — Le *groupe chrômique.*
5°. — Le *groupe manganique.*
6°. — Le *groupe cérique.*
7°. — Le *groupe ferrique.*
8°. — Le *groupe cobaltique.*
9°. — Le *groupe nickelique.*
10°. — Le *groupe uranique.*

1°. — GROUPE MOLYBDIQUE.

§ 1032. Le groupe molybdique ne renferme qu'un genre de sels : *Les sels de molybdosum.*

SELS DE MOLYBDOSUM.

§ 1033. Les sels de molybdosum dérivent des oxydes négatifs en remplaçant l'hydrogène basique par le radical *molybdosum.*

La *potasse* et l'*ammoniaque* produisent, dans leur solution, un précipité brun insoluble dans un excès de précipitant.

L'*oxyde de carbonyle et de potassium* y forme un précipité brun à peine soluble dans un excès de réactif.

L'*oxyde de carbonyle et d'ammonium* donne le même précipité mais très-soluble dans un excès de précipitant

Le *sulfure d'hydrogène* produit, mais lentement, un précipité noir de sulfure dans la solution des sels de molybdosum.

Le *sulfure d'ammonium hydraté* donne un précipité brun soluble dans un excès de réactif.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* et le *cyanure de ferricum et de potassium* y forment un précipité brun.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE MOLYBDOSUM.

§ 1034. *Oxyde de nitryle et de molybdosum* $= O^2\begin{cases}AzO^2.\\Mo\end{cases}$

On l'obtient en dissolvant l'oxyde de molybdosum dans l'oxyde de nitryle; si l'on ajoute un excès d'oxydo positif, on obtient un sel basique. Cette dissolution est peu stable, il ne tarde pas à se former de l'oxyde de molybdyle aux dépens de l'oxygène de l'oxyde de nitryle.

§ 1035. *Oxyde de sulfuryle et de molybdosum* $= O^2\begin{cases}SO^2.\\Mo^2\end{cases}$

Ce sel se forme lorsqu'on dissout de l'oxyde de molybdosum dans l'oxyde de sulfuryle. La dissolution est noire, par l'évaporation elle donne une masse amorphe noire qui est un sel acide; si l'on essaye d'en chasser l'excès d'oxyde de sulfuryle, il se décompose, il se dégage de l'anhydride de bisulfuryle et il reste de l'oxyde de sulfuryle et de molybdicum. Si l'on met un exces d'oxyde de molybdosum on obtient un sel basique. En traitant l'oxyde de molybdosum sec par l'oxyde de sulfuryle concentré, on obtient une masse amorphe, noire qui consiste en sel neutre et que l'eau décompose en sel basique insoluble et sel acide soluble.

§ 1036. *Oxyde de phosphoryle et de molybdosum* $= O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Mo^2\\H\end{matrix}\right.$

On le prépare en précipitant le chlorure de molybdosum par l'oxyde de phosphoryle et de sodium. Le précipité est gris.

2° À 3°. — GROUPES TUNGSTIQUE & VANADIQUE.

§ 1037. On ne connalt jusqu'aujourd'hui aucun sel qui ait pour radical positif le radical tungstosum ou le radical vanadosum.

4°. — GROUPE CHROMIQUE.

§ 1038. Ce groupe contient les sels de chrômosum.

SELS DE CHRÔMOSUM.

§ 1039 *Synonymie.* — Sels de protoxyde de chrôme. Sels chrômeux.

Les sels de chrômosum sont formés par la substitution du radical chrômosum (Cr) à l'hydrogène basique des oxydes négatifs. Ces sels sont très-peu stables, ils absorbent facilement de l'oxygène pour se transformer en sels de chrômicum. Ils sont peu nombreux, on ne connalt guère que le sel d'acétyle et le sel de sulfuryle double de chrômosum et de potassium.

La *potasse* produit, dans leur solution, un précipité brun d'oxyde de chrômosum hydraté $O\left\{\begin{matrix}Cr\\H\end{matrix}\right.$ qui se transforme rapidement en oxyde de chrômicum et de chrômosum $O^3\left\{\begin{matrix}Cr^2\\Cr\end{matrix}\right.$ avec dégagement d'hydrogène.

L'*ammoniaque* produit un précipité blanc-verdâtre.

Le *sulfure d'hydrogène* ne les précipite pas.

Le *sulfure d'ammonium hydraté* y forme un précipité noir de sulfure.

L'*oxyde de nitryle* colore ces sels en les transformant en sels de chrômicum.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* produit, dans la solution des sels de chrômosum, un précipité jaune-verdâtre.

Digitized by Google

L'oxyde de chròmyle et de potassium y forme un précipité brun de sel de chrômyle.

Le *chlorure de cupricum*, versé dans leur solution, se transforme en chlorure de *cuprosum* Cl,Cu^2 blanc qui se précipite.

Le *chlorure de mercuricum* Cl,Hg donne un précipité de chlorure de mercurosum Cl,Hg^2.

Le *chlorure d'or* précipite de l'or métallique avec dégagement d'hydrogène.

Pour constater ces caractères, on a eu recours au chlorure de chrômosum.

5°. — GROUPE MANGANIQUE.

§ 1040. Le groupe manganique comprend un genre de sels :
Les *sels de manganosum*.

SELS DE MANGANOSUM.

§ 1041. *Synonymie.* — Sels de protoxyde de manganèse ; sels manganeux.

Les sels de manganosum dérivent des oxydes négatifs en remplaçant l'hydrogène basique par le radical *manganosum* (Mn équivalent de H).

Au *chalumeau* sur la lame de platine avec un peu de soude et de salpêtre, dans la flamme extérieure, ces sels donnent une masse fondue vert-bleuâtre qui est de l'oxyde de manganyle et de potassium $O^2\left\{\begin{matrix}Mn^2O^2\\K^2\end{matrix}\right.$. Avec le sel de phosphore ou le borax, dans la flamme extérieure, ils donnent une perle rouge améthyste dont la coloration disparaît dans la flamme intérieure.

Les sels de manganosum sont incolores, mais ils sont souvent colorés en rose par des corps étrangers, surtout le cobalt ou l'oxyde de permanganyle.

La *potasse* et la *soude* produisent, dans leur solution, un précipité blanc d'oxyde de manganosum hydraté $O\left\{\begin{matrix}Mn\\H\end{matrix}\right.$ insoluble dans un excès d'alcali, en partie soluble dans le chlorure d'ammonium. Ce précipité brunit à l'air et cette coloration apparaît immédiatement par l'eau de chlore.

L'ammoniaque donne le même précipité, mais la précipitation n'est pas complète, parce que la moitié du sel de manganosum forme un sel double avec le sel d'ammonium produit ; un excès d'ammoniaque redissout le précipité. C'est pour la même raison que l'ammoniaque ne précipite pas les solutions acides, mais, à l'air, la liqueur brunit et il se forme un précipité brun d'oxyde de manganicum hydraté.

Digitized by Google

Les *sels de carbonyle alcalins* donnent, dans la solution des sels de manganosum, un précipité rosé d'oxyde de carbonyle et de manganosum $O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Mn^2\end{matrix}\right.$ inaltérable à l'air.

Les *sels de phosphoryle alcalins* y forment un précipité blanc d'oxyde de phosphoryle et de manganosum inaltérable à l'air.

L'oxyde d'oxalyle produit un précipité blanc d'oxyde d'oxalyle et de manganosum soluble dans le chlorure d'ammonium.

Le *sulfure d'hydrogène* ne précipite pas les liqueurs acides et précipite incomplètement les liqueurs neutres.

Le *sulfure d'ammonium hydraté* donne un précipité couleur chaire de sulfure de manganosum $S\left\{\begin{matrix}Mn\\Mn\end{matrix}\right.$ qui noircit à l'air, qui est insoluble dans les alcalis et les sulfures alcalins, et soluble dans l'oxyde de nitryle et le chlorure d'hydrogène dilués.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* donne un précipité rosé.

Le *cyanure de ferricum et de potassium* forme un précipité brun.

Le *tannin* ne les précipite pas.

Les substances organiques peuvent masquer en partie ces réactions.

Lorsqu'on fond les sels do manganosum avec du nitre, il se produit de l'oxyde de manganyle et de potassium soluble dans l'eau. Cette dissolution est verte, mais les acides étendus la colorent en rose, cette coloration disparaît par l'anhydride de bisulfuryle ou les matières organiques comme le papier.

Lorsqu'on traite la solution des sels de manganosum par un mélange d'oxyde de plombyle et d'oxyde de nitryle, elle est colorée en rouge par l'oxyde de permanganyle qui se produit.

ETUDE DES PRINCIPAUX SELS DE MANGANOSUM.

§ 1042. *Oxyde de sulfuryle et de manganosum* $= O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Mn^2\end{matrix}\right.$

On l'obtient en chauffant du manganyle avec de l'oxyde de sulfuryle concentré, il se dégage de l'oxygène (§ 118); on peut remplacer le manganyle par l'oxyde rouge provenant du résidu de la préparation de l'oxygène.

On reprend la masse par l'eau et on fait cristalliser. La quantité d'eau avec laquelle le sel cristallise varie avec la température de la cristallisation. A 6 degrés ce sel cristallise avec 7 molécules d'eau, entre 6 et 20 degrés il cristallise avec 6 molécules, entre 20 et 30 degrés il n'en retient plus que 4 molécules, si on le chauffe à 120 degrés il n'en conserve plus qu'une molécule ; enfin à 300 degrés le sel perd toute son eau et il reste le sel anhydre. L'oxyde de sulfuryle et do manganosum est incolore, quelquefois un peu rosé.

Digitized by Google

Si on le chauffe à la chaleur rouge, il se décompose, il se dégage de l'anhydride de bisulfuryle et de l'oxyde de sulfuryle, et il reste de l'oxyde de manganicum et de manganosum:

$$3O^2\begin{cases}SO^2\\Mn^2\end{cases} + 3O^2\begin{cases}SO^2\\Mn^2\end{cases} = \frac{2O,SO}{4O,SO^2} + 4O^2\begin{cases}Mn^2\\Mn\end{cases}$$

L'oxyde de sulfuryle et de manganosum peut former des sels de sulfuryle doubles, ce sont:

L'oxyde de sulfuryle, de manganosum et de potassium $= O^2\begin{cases}SO^2\\Mn\\K\end{cases}$

L'oxyde de sulfuryle, de manganosum et d'ammonium $= O^2\begin{cases}SO^2\\Mn\\AzH^4\end{cases}$.

On les prépare en mêlant les deux sels de manganosum et de potassium ou d'ammonium et en faisant cristalliser par évaporation; les cristaux sont incolores.

§ 1043. *Oxyde de dithionyle et de manganosum* $= O^2\begin{cases}S^2O^4\\Mn^2\end{cases}$

Nous avons vu au § 403 qu'en faisant passer un courant d'anhydride de bisulfuryle dans de l'eau tenant en suspension du manganyle finement broyé, on obtenait en solution un mélange de sel de dithionyle et de sel de sulfuryle.

D'après Berzélius, on peut éviter la formation du sel de sulfuryle en empêchant que la liqueur ne s'échauffe pendant l'opération et en employant le manganyle pur. Pour le purifier de l'oxyde de manganicum qu'il contient il le pulvérise finement, il le traite par l'oxyde de nitryle et il lave parfaitement le résidu.

La dissolution évaporée, laisse une masse amorphe, déliquescente.

§ 1044. *Oxyde de bisulfuryle et de manganosum* $= O^2\begin{cases}SO^2\\Mn^2\end{cases}$

Il se précipite en poudre blanche, lorsqu'on fait passer, jusqu'à saturation, un courant d'anhydride de bisulfuryle dans de l'eau tenant en suspension de l'oxyde de carbonyle et de manganosum. Il se dissout dans un excès d'oxyde de bisulfuryle.

§ 1045. *Oxyde de carbonyle et de manganosum* $= O^2\begin{cases}CO\\Mn^2\end{cases}$

On le prépare en versant un sel de carbonyle alcalin dans une dissolution d'oxyde de sulfuryle et de manganosum ou de chlorure de manganosum:

$$O^2\begin{cases}CO\\Na^2\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\Mn^2\end{cases} = O^2\begin{cases}CO\\Mn^2\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\Na^2\end{cases}$$

Il se précipite sous la forme d'une poudre d'un blanc sale, soluble dans de l'eau chargée d'oxyde de carbonyle.



On trouve ce sel dans la nature, cristallisé en rhomboedres anhydres, ordinairement colorés en rose ou en violacé. Sa densité est de 3,5. Il est rarement pur, il renferme souvent du calcaire et de l'oxyde de carbonyle et de ferrosum avec lesquels il est isomorphe.

§ 1046. *Oxyde de phosphoryle et de manganosum* $= O^3\begin{cases} PhO \\ Mn^2 \\ H \end{cases}$

On le prépare par double décomposition de l'oxyde de phosphoryle et de sodium avec un sel soluble de manganosum; il se précipite en poudre blanche, peu soluble.

On prépare de la même manière le sel d'arsényle $O^3\begin{cases} AsO \\ Mn^2 \\ H \end{cases}$.

Lorsqu'on mêle une dissolution chaude de chlorure de manganosum avec une dissolution chaude d'oxyde d'arsényle et d'ammonium renfermant un excès d'ammoniaque, il se produit un précipité qui, par la dessication, devient rougeâtre et cristallin, et qui est un sel double dont la formule est:

$$O^3\begin{cases} AsO \\ Mn^2 \\ AzH^4 \end{cases} + 5/2\ O\begin{cases} H \\ H \end{cases}$$

§ 1047. *Oxyde de bore et de manganosum* $= O^7\begin{cases} Bo^2 \\ Mn. \\ H^3 \end{cases}$

On le prépare en précipitant un sel de manganosum par le borax; c'est une poudre blanche insoluble dans l'eau, mais qui se dissout dans une dissolution d'un sel de magnésium.

§ 1048 *Oxydes de silicium et de manganosum.* — On en trouve deux dans la nature.

1°. Le premier, appelé *manganèse oxydé silicifère noir*, a pour formule $O^3\begin{cases} Si \\ Mn^3 \end{cases} + 11/2\ O\begin{cases} H \\ H \end{cases}$, il est noir, soluble dans les acides.

2°. Le second a pour formule $O^6\begin{cases} Si^2 \\ Mn^3 \\ H^3 \end{cases}$, les minéralogistes le nomment *manganèse oxydé silicifère rouge*. Il est cristallisé ou en masse, il est rouge.

6°. — GROUPE CÉRIQUE.

§ 1049. Ce groupe renferme un genre de sels, ce sont les *sels de cérosum.*

5°. — SELS DE CÉROSUM.

§ 1050 Ces sels sont formés par la substitution du radical cérosum à l'hydrogène basique des oxydes négatifs.

Ils sont incolores et quelquefois colorés en rose, ils possèdent une saveur sucrée, astringente.

Digitized by Google

La *potasse*, la *soude* et l'*ammoniaque* produisent, dans leur solution, un précipité blanc d'oxyde de cérosum $O\left\{\begin{matrix}Ce\\H\end{matrix}\right.$, mais qui jaunit immédiatement à l'air en devenant oxyde de céricum $O^3\left\{\begin{matrix}Ce^2\\H^3\end{matrix}\right.$.

L'oxyde de sulfuryle et de potassium produit, dans les solutions concentrées, un precipité de sel double peu soluble.

Le *sulfure d'hydrogène* ne les précipite pas.

Les *sulfures alcalins* et celui d'*ammonium* y forment un précipité de sulfure de cérosum.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* les précipite en blanc.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE CÉROSUM.

§ 1051. *Oxyde de sulfuryle et de cérosum* = $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ce^2\end{matrix}\right.$.

On le prépare en traitant le sel de carbonyle par l'oxyde de sulfuryle et en faisant cristalliser. Il cristallise en petits cristaux d'un rouge pâle, solubles dans l'eau. Chauffé à l'air, ce sel se transforme en sel de céricum.

Lorsqu'on ajoute, à sa dissolution, de l'oxyde de sulfuryle et de potassium, il se forme un précipité blanc, pulvérulent qui consiste en un sel de sulfuryle double dont la formule est $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ce\\K\end{matrix}\right.$. Ce precipité, insoluble dans l'eau chargée d'oxyde de sulfuryle et de potassium, n'est pas insoluble dans l'eau pure, et en le dissolvant dans l'eau bouillante, il cristallise par refroidissement.

§ 1052. *Oxyde de carbonyle et de cérosum* = $O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Ce^2\end{matrix}\right.$.

On le prépare en précipitant un sel de cérosum par un sel de carbonyle alcalin ; il est blanc, insoluble dans l'eau. On le trouve, dans la nature, en petits cristaux blancs sur la cérite.

§ 1053. *Oxyde de silicium et de cérosum* = $O^3\left\{\begin{matrix}Si\\Ce^3\end{matrix}\right.$.

On le rencontre dans la nature, il constitue le minéral appelé *cérite*.

7°. — GROUPE FERRIQUE.

§ 1054. Le groupe ferrique comprend un genre de sels :
Les *sels de ferrosum*.

SELS DE FERROSUM.

§ 1055. *Synonymie. — Sels ferreux, sels de protoxyde de fer.*
Ils sont formés par la substitution du radical ferrosum (Fe) à l'hydrogène basique des oxydes négatifs.

Les sels de ferrosum sont blancs lorsqu'ils sont anhydres, mais leur dissolution est vert-bleuâtre ; ils ont une saveur astringente et une grande tendance à se transformer en sels de ferricum. Ils sont solubles dans l'eau et le chlorure d'hydrogène, mais leur dissolution laisse déposer à l'air un sel basique insoluble. La chaleur rouge les décompose.

Au *chalumeau* avec le borax, ils donnent une perle rouge foncé dans la flamme intérieure et une perle verte dans la flamme extérieure. Ces colorations disparaissent complètement ou en partie par le refroidissement.

La *potasse* et la *soude* produisent, dans la solution des sels de ferrosum, un précipité blanc d'oxyde de ferrosum hydraté $O\left\{\begin{matrix}Fe\\H\end{matrix}\right.$, insoluble dans un excès de réactif et qui, par le contact de l'air, se transforme aussitôt, d'abord en oxyde de ferricum et de ferrosum vert, puis en oxyde de ferricum hydraté rouge brun.

L'ammoniaque donne le même précipité, soluble dans un excès de réactif et dans les sels d'ammonium, mais à l'air la liqueur se trouble et il se précipite de l'oxyde de ferricum $O^3\left\{\begin{matrix}Fe^2\\H^3\end{matrix}\right.$, par l'absorption de l'oxygène.

Les *sels de carbonyle alcalins* y forment un précipité blanc d'oxyde de carbonyle et de ferrosum $O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Fe^2\end{matrix}\right.$ qui brunit à l'air.

L'oxyde de nitryle colore leur dissolution en brun, surtout en chauffant, et les transforme en sels de ferricum.

L'oxyde d'oxalyle y donne, à la longue, un précipité jaune soluble dans le chlorure d'hydrogène.

Une dissolution d'*oxyde de permanganyle et de potassium* est décolorée aussitôt par les sels de ferrosum, parce qu'elle transforme ceux-ci en sels de ferricum.

Le *sulfure d'hydrogène* ne les précipite pas si la liqueur est acide, mais si la solution est neutre ou renferme de l'oxyde d'acétyle, il y produit un précipité noir de sulfure de ferrosum $S\left\{\begin{matrix}Fe\\Fe\end{matrix}\right.$.

Le *sulfure d'ammonium hydraté* y forme un précipité noir de sulfure de ferrosum insoluble dans les alcalis et les sulfures alcalins, très-soluble dans le chlorure d'hydrogène et l'oxyde de nitryle.

Le *chlorure d'auricum* donne un precipité d'or.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* forme, dans la solution des sels de ferrosum, un précipité blanc de cyanure de ferrosum (Cy.Fe), qui bleuit à l'air ; la coloration bleue se produit immédiatement par l'eau de chlore ou l'oxyde de nitryle.

Le *cyanure de ferricum et de potassium* y donne un précipité bleu de

cyanure de ferricum et de ferrosum ($Cy^6 \left\{ \begin{matrix} Fe^4 \\ Fe^3 \end{matrix} \right.$), insoluble dans le chlorure d'hydrogène, décomposé par la potasse.

Le sulfocyanure de potassium n'y produit pas de précipité.

Le *tannin* ne le précipite pas d'abord, mais, par le contact de l'air, la liqueur devient noir-bleuâtre.

ETUDE DES PRINCIPAUX SELS DE FERROSUM.

§ 1056. *Oxyde de nitryle et de ferrosum* $= O \left\{ \begin{matrix} AzO^2 \\ Fe \end{matrix} \right.$.

Lorsqu'on attaque le fer par l'oxyde de nitryle étendu et à froid, on obtient des cristaux, qui ne sont pas de l'oxyde de nitryle et de ferrosum, mais une combinaison de ce sel avec de l'oxyde de nitryle et d'ammonium; nous avons expliqué la formation de ce sel au § 348. Pour obtenir le sel de nitryle pur, il faut précipiter une dissolution d'oxyde de sulfuryle et de ferrosum par de l'oxyde de nitryle et de baryum :

$$O^2 \left\{ \begin{matrix} SO^2 \\ Fe^2 \end{matrix} \right. + 2\, O \left\{ \begin{matrix} AzO^2 \\ Ba \end{matrix} \right. = O^2 \left\{ \begin{matrix} SO^2 \\ Ba^2 \end{matrix} \right. + 2\, O \left\{ \begin{matrix} AzO^2 \\ Fe \end{matrix} \right.$$

La liqueur, évaporée dans le vide à une basse température, laisse déposer de l'oxyde de nitryle et de ferrosum verdâtre. Il est très-peu stable, l'ébullition le décompose en donnant lieu à un sel basique de nitryle à radical ferricum, et il se dégage des vapeurs nitreuses.

§ 1057. *Oxyde de perchloryle et de ferrosum* $= O \left\{ \begin{matrix} ClO^3 \\ Fe \end{matrix} \right.$.

Il est très-peu stable, on l'obtient par voie directe, il cristallise en aiguilles incolores.

§ 1058. *Oxyde d'iodyle et de ferrosum* $= O \left\{ \begin{matrix} IoO^2 \\ Fe \end{matrix} \right.$.

On le prépare en versant goutte à goutte une dissolution d'oxyde de sulfuryle et de ferrosum dans de l'oxyde d'iodyle et de potassium; il se produit un précipité couleur chair peu soluble dans l'eau pure, mais très-soluble dans de l'eau renfermant de l'oxyde de sulfuryle et de ferrosum en dissolution. Il est peu stable, l'ébullition le décompose en sel basique de ferricum insoluble et iode libre.

§ 1059. *Oxyde de sulfuryle et de ferrosum* $= O^2 \left\{ \begin{matrix} SO^2 \\ Fe^2 \end{matrix} \right.$

Ce sel, employé par les teinturiers et les peintres, est connu dans le commerce sous le nom de *couperose verte*. On le prépare en attaquant le fer par l'oxyde de sulfuryle étendu, il se dégage de l'hydrogène (§ 393); en évaporant la liqueur, le sel cristallise en prismes rhombiques. On le prépare en grand, en grillant les pyrites (§ 288) au contact de l'air à une température non trop élevée. Le produit du grillage est ensuite exposé à

Digitized by Google

l'action de l'air et de l'eau, le sulfure se transforme en sel de sulfuryle qui est entraîné par l'eau. Le liquide est ensuite évaporé et le sel cristallise.

L'oxyde de sulfuryle et de ferrosum cristallise en prismes rhombes transparents d'un vert clair. Lorsqu'il cristallise à la température ordinaire, il renferme 7 molécules d'eau de cristallisation; à 80° il n'en renferme plus que 4 molécules; le sel qui cristallise d'une dissolution concentrée renfermant un excès d'oxyde de sulfuryle n'en contient que 3 molécules; enfin, à 100° il n'en retient plus qu'une molécule; il faut une température assez élevée pour chasser la dernière molécule d'eau et alors il est bleu-grisâtre, mais il redevient vert dans l'eau. La chaleur rouge le décompose en anhydride de bisulfuryle, oxyde de bioxy-sulfuryle et oxyde de ferricum (§ 389).

100 parties d'eau à 15° en dissolvent 70 parties.
" " 100° " 300 "

Sa dissolution possède une teinte verdâtre; si on l'abandonne au contact de l'air, elle devient d'un vert foncé, le sel se décompose et il se précipite un sel de ferricum basique :

$$4\,O^2\begin{cases}SO^2\\Fe^2\end{cases} + O.O = 2\,O^5\begin{cases}(SO^2)^4\\Fe^4\end{cases}$$

Les cristaux même subissent à l'air cette décomposition et le sel basique, en recouvrant les cristaux, les rend opaques, ocreux.

Tous les corps oxydants, le chlore, l'oxyde de nitryle, etc., le transforment en sel de ferricum. Il absorbe très-facilement le gaz binitryle qui colore sa dissolution en brun en le transformant en sel de ferricum.

On trouve ce composé dans la nature, les minéralogistes l'appellent *mélanterie*, il est cristallisé en prisme rhombique d'un éclat vitreux, un peu gras, sa densité est égale à 2, il devient blanchâtre ou jaunâtre par altération à l'air; il est soluble dans 2 fois son poids d'eau.

L'oxyde de sulfuryle et de ferrosum peut former des sels doubles avec l'oxyde de sulfuryle et de potassium et l'oxyde de sulfuryle et d'ammonium, ils ont pour formules :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\Fe\\K\end{cases} \quad \text{et} \quad O^2\begin{cases}SO^2\\Fe\\AzH^4\end{cases}$$

On les obtient en mêlant ensemble les dissolutions des deux sels et en faisant cristalliser par évaporation. Ils renferment 6 molécules d'eau de cristallisation.

§ 1060. *Oxyde de bisulfuryle et de ferrosum* $= O^2\begin{cases}SO\\Fe^2\end{cases}$ *et oxy-sulfure de sulfuryle et de ferrosum* $= \begin{matrix}O\\S\end{matrix}\begin{cases}SO^2\\Fe^2\end{cases}$.

D'après Fordos et Gillis, le fer se dissout dans l'oxyde de bisulfuryle et si l'on opère à l'abri de l'air, la liqueur renferme en dissolution un mélange des deux sels :

Digitized by Google

$$6\,O^2\begin{cases}SO\\H^2\end{cases} + 4\,Fe,Fe = \frac{2\,O^2\begin{cases}SO\\Fe^2\end{cases} + 2\,\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\begin{cases}SO^2\\Fe^2\end{cases}}{6\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}}$$

Au contact de l'air, l'oxy-sulfure de sulfuryle et de ferrosum se transforme en sel de tétrathionyle qui, lui-même, se dédouble en sel de sulfuryle, soufre et anhydride de bisulfuryle (§§ 404, 405 et 406).

§ 1061. *Oxyde de carbonyle et de ferrosum* $= O^2\begin{cases}CO\\Fe^2\end{cases}$

On le prépare par double décomposition en versant un sel de carbonyle alcalin dans un sel de ferrosum, il se précipite. Il est insoluble dans l'eau pure, mais il se dissout dans l'eau chargée d'anhydride de carbonyle. La chaleur le décompose, il se dégage un mélange de carbonyle et d'anhydride de carbonyle et il reste de l'oxyde de ferricum et de ferrosum comme résidu :

$$3\,O^2\begin{cases}CO\\Fe^2\end{cases} + 5\,O^2\begin{cases}CO\\Fe^2\end{cases} = 4\,O^2\begin{cases}Fe^2\\Fe\end{cases} + \frac{CO,CO}{4\,O,CO}$$

On rencontre l'oxyde de carbonyle et de ferrosum dans la nature, il constitue un minérai de fer appelé *sidérose, fer carbonaté, fer spathique.*

La sidérose cristallise en rhomboèdre ; quand elle est pure, elle est blanche, son éclat est nacré, quelquefois les cristaux sont colorés d'un ton brunâtre ; sa densité est de 3,9. On la trouve sous plusieurs variétés que voici :

1°. La variété *cristalline* qui se trouve dans les filons métallifères.

2°. La variété *mamelonnée.*

3°. La variété *rhéniforme* à texture compacte. On la trouve en rognons dans les couches ou plutôt dans le mur des couches de houille. On la rencontre aussi en couches dans le terrain houiller, elle est alors argileuse, d'un gris plus ou moins foncé, sa cassure est grenue, elle est toujours accompagnée d'oxydes de carbonyle et de calcium, de magnésium et de manganosum. Elle est d'une réduction facile et donne une bonne fonte.

4°. La variété *lamellaire*, ou *fer spathique*, est d'un éclat nacré, elle est presque toujours accompagnée d'autres sels de carbonyle et notamment de ceux de calcium, de magnésium, de manganosum et même de zinc. Elle est très-fusible. A l'air humide les fers spathiques se décomposent, ils se transforment en oxyde de ferricum, l'anhydride de carbonyle se porte sur les sels de calcium et de magnésium pour former des sels doubles solubles qui sont entrainés par les eaux pluviales, le minérai ainsi décomposé devient plus facile à traiter et il a reçu le nom de *mine douce.*

§ 1062. *Oxyde de tungstyle, de ferrosum et de manganosum* $=$ $O^4\begin{cases}(Tg^2O^2)^2\\Mn\\Fe^2\end{cases}$. — On rencontre ce composé dans la nature, on le connait sous le nom de *wolfram*, il cristallise en prisme rhombique, son éclat métallique est imparfait, sa densité est considérable,

§ 1063. *Oxyde de titanyle et de ferrosum* $= O^2 \begin{cases} Ti^2O \\ Fe^2 \end{cases}$.

On trouve ce composé dans la nature, les minéralogistes l'appellent *isérine*, il est en masse noire, il est rarement cristallisé.

§ 1064. *Oxyde de tantalyle, de ferrosum et de manganosum* $= O^2 \begin{cases} Ta^2O \\ Fe \\ Mn \end{cases}$. — On le trouve dans la nature, c'est la *tantalyte* des minéralogistes, elle est noire, quelquefois cristallisée, très-donse, c'est une rareté minéralogique; elle n'est attaquée par aucun acide.

§ 1065. *Oxydes de phosphoryle et de ferrosum.*

1°. Le sel de phosphoryle neutre $O^3 \begin{cases} PhO \\ Fe^3 \end{cases}$ se trouve dans la nature, il constitue un minéral appelé *vivianite*. Elle cristallise en prisme rhombique, d'un éclat nacré, sa couleur est bleu plus ou moins foncé; sa densité est de 2,06. Elle renferme de l'eau de cristallisation, elle en perd 25 pour 100 par la calcination; elle se fond au chalumeau en un globule attirable à l'aimant.

On peut préparer ce sel artificiellement en versant goutte à goutte de l'oxyde de phosphoryle et de sodium neutre dans un sel de ferrosum, il se produit un précipité blanc qui bleuit rapidement à l'air en se transformant en sel de ferricum basique.

2°. Le sel acide $O^3 \begin{cases} PhO \\ Fe^2 \\ H \end{cases}$ s'obtient en précipitant un sel de ferrosum par le sel de phosphoryle de sodium correspondant $O^3 \begin{cases} PhO \\ Na^2 \\ H \end{cases}$; il faut filtrer la liqueur avant que tout le sel soit précipité; la liqueur claire laisse déposer à l'air un précipité gris-bleuâtre d'une composition inconnue. Le précipité de sel de phosphoryle est blanc, mais à l'air il bleuit, parce que le sel absorbe de l'oxygène pour former un sel de phosphoryle double de ferricum et de ferrosum basique.

On trouve dans la nature un minéral nommé manganèse phosphaté ferrifere dont la formule est $O^7 \begin{cases} (PhO)^2 \\ Mn^4 \\ Fe^4 \end{cases}$, il est en masse compacte, amorphe, d'un brun très-foncé.

§ 1066. *Oxyde de phosphoricum et de ferrosum* $= O^3 \begin{cases} Ph \\ Fe^2 \\ H \end{cases}$.

On le prépare par double décomposition, c'est un précipité blanc, très-peu stable, il s'oxyde à l'air en devenant sel de ferricum basique. La chaleur le décompose avec dégagement d'hydrogène.

Digitized by Google

§ 1067. *Oxyde d'arsényle et de ferrosum.* $= O^3 \begin{cases} AsO \\ Fe^2 \\ H \end{cases}$.

On l'obtient en précipitant un sel de ferrosum par un sel d'arsényle soluble, il est blanc. A la chaleur rouge il se décompose en anhydride d'arsénicum et oxyde d'arsényle et de ferricum basique.

§ 1068. *Oxyde d'arsénicum et de ferrosum* $= O^3 \begin{cases} AsO \\ Fe^2 \\ H \end{cases}$.

On l'obtient aussi par double décomposition. C'est un précipité blanc, qui jaunit à l'air, il est soluble dans l'ammoniaque.

§ 1069. *Oxyde de bore et de ferrosum* $= O^3 \begin{cases} Bo \\ Fe^2 \\ H \end{cases}$.

On le prépare en précipitant un sel de ferrosum par le borax.

§ 1070. *Oxydes de silicium et de ferrosum.*

1°. Le sel neutre a pour formule $O^3 \begin{cases} Si \\ Fe^3 \end{cases}$. — Ce composé se forme pendant l'affinage du fer, on le rencontre dans les scories de puddlage en petits cristaux gris, d'un éclat métallique; il est très-fusible. Les acides le décomposent, ils s'emparent de la base et laissent de la silice gélatineuse.

2°. Le sel de silicium acide $O^6 \begin{cases} Si^2 \\ Fe^3 \\ H^3 \end{cases}$ se trouve dans la nature, dans les laves volcaniques et dans les filons métallifères. Il est blanc, quelquefois grisâtre; il est très-peu stable; au contact de l'air et de l'humidité, il tombe en morceaux, il noircit et se transforme en sel de silicium à radicaux ferricum et ferrosum $O^{18} \begin{cases} Si^6 \\ Fe^2 \\ Fe^3 \\ H^{12} \end{cases}$.

On rencontre dans la nature un grand nombre de sels de silicium doubles formés par la combinaison de l'oxyde de silicium et de ferrosum et des sels de silicium étudiés jusqu'à présent; les principaux sont :

Le *péridot* $O^9 \begin{cases} Si^3 \\ Mg^6 \\ Fe^6 \end{cases}$ qui se trouve dans les basaltes.

Le *pyrogène*; c'est un sel de silicium à radicaux calcium, magnésium et ferrosum.

L'*Hédimbergérite*; sel de silicium à base de chaux et d'oxyde de ferrosum, elle est noire.

L'*hyperstène* $= O^{12} \begin{cases} Si^4 \\ Mg \\ Fe^3 \\ H^4 \end{cases}$. — Il est noir-verdâtre ou brunâtre, avec un éclat métalloïde, sa densité est de 3,4, il est fusible au chalumeau en donnant un globule d'un vert-grisâtre; il est inattaquable par les acides.

Digitized by Google

La *diallage* possède une composition analogue au précédent; il en de même du minéral appelé *chloritoïde*; on les rencontre dans les porphyres; ils sont d'un vert sombre.

L'actinote $= O^9 \left\{ \begin{array}{l} Si^3 \\ Ca. \\ Fe^3 \\ H^3 \end{array} \right.$ Elle cristallise en prisme rhombique d'un beau vert, avec l'éclat nacré passant au vitreux sur les faces cristallines.

8°. — GROUPE COBALTIQUE.

§ 1071. Ce groupe renferme les *sels de cobaltosum.*

SELS DE COBALTOSUM.

§ 1072. Les sels de cobaltosum sont formés par la substitution du radical cobaltosum (Co) à l'hydrogène basique des oxydes négatifs. Ces sels ont une couleur rouge groseille ou fleur de pêcher, leur dissolution est cramoisie; quelques solutions ne sont rouges que lorsqu'elles sont étendues, tandis que concentrées elles sont bleues; si elles renferment un acide libre, elles sont bleues ou vertes, mais l'addition de beaucoup d'eau leur rend la couleur rouge. Ces sels ont une saveur astringente. Ces sels sont décomposés par la chaleur rouge.

La *potasse* produit, dans les sels de cobaltosum, un précipité bleu-lavande de sel basique, qui devient vert à l'air et qui, par l'ébullition, se change en oxyde de cobaltosum rose. Ce précipité est insoluble dans la potasse, mais la présence des matières organiques empêche sa formation.

L'*ammoniaque* se comporte comme la potasse, mais le précipité est soluble dans un excès de précipitant en donnant une liqueur d'un brun-rougeâtre qui se fonce à l'air en absorbant de l'oxygène. La présence du chlorure d'ammonium et des sels d'ammonium empêche cette précipitation.

Les *sels de carbonyle alcalins* donnent un précipité rose d'oxyde de carbonyle et de cobaltosum. Si l'on a employé l'oxyde de carbonyle et d'ammonium, le précipité est soluble dans un excès de réactif et dans le chlorure d'ammonium.

L'*oxyde de phosphoryle et de sodium* forme un précipité bleu violacé d'oxyde de phosphoryle et de cobaltosum.

L'*oxyde d'arsényle et de sodium* donne un précipité rose d'oxyde d'arsényle et de cobaltosum.

Le *sulfure d'hydrogène* ne précipite pas les solutions acides; mais, dans les liqueurs neutres ou acidulées d'oxyde d'acétyle, il produit un précipité noir de sulfure de cobaltosum.

Digitized by Google

Le *sulfure d'ammonium hydraté* donne le même précipité, insoluble dans un excès de précipitant, insoluble dans le chlorure d'hydrogène peu soluble dans l'eau régale.

Le *cyanure de potassium* produit, dans les solutions acides des sels de cobaltosum, un précipité blanc-brunâtre de cyanure de cobaltosum (Cy,Co), soluble à chaud dans un excès de réactif en présence du cyanure d'hydrogène libre, pour former un cyanure double de cobalticum et de potassium $Cy^6\left\{\begin{matrix}Co^2\\K^3\end{matrix}\right.$; cette solution n'est pas précipitée par les acides. Cette réaction permet de séparer le cobalt du nickel.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* produit un précipité vert sale qui devient gris.

Le *cyanure de ferricum et de potassium* forme un précipité rouge foncé.

Le *tannin* ne les précipite pas.

Au *chalumeau*, avec le borax ou le sel de phosphore, les sels de cobaltosum donnent une perle limpide, bleue, presque noire si le sel de cobalt est en excès. Avec la soude, sur le charbon, ils se comportent comme les sels de nickelosum.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE COBALTOSUM.

§ 1073. *Oxyde de nitryle et de cobaltosum* $= O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Co\end{matrix}\right.$.

On le prépare en dissolvant l'oxyde de cobaltosum dans l'oxyde de nitryle; par l'évaporation, la liqueur abandonne des cristaux rouges renfermant une molécule d'eau de cristallisation. Une chaleur modérée le décompose et il reste comme résidu de l'oxyde de cobalticum et de cobaltosum $O^2\left\{\begin{matrix}Co^2\\Co\end{matrix}\right.$.

§ 1074. *Oxyde de sulfuryle et de cobaltosum* $= O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Co^2\end{matrix}\right.$.

On l'obtient en dissolvant l'oxyde de cobaltosum dans l'oxyde de sulfuryle. Il est rouge, à la température ordinaire, il cristallise avec 7 molécules d'eau, à 30° il n'en retient plus que 6 molécules. Il est soluble dans 24 parties d'eau froide, insoluble dans l'alcool. Il peut former, avec le sel correspondant de potassium et d'ammonium, des sels doubles qui ont pour formules :

$$O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Co\\K\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Co\\AzH^4\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Digitized by Google

§ 1075. *Oxyde de carbonyle et de cobaltosum* — $O^3\left\{\begin{matrix}CO\\Co^2\end{matrix}\right.$.

Lorsqu'on verse un sel de carbonyle alcalin dans un sel de cobaltosum. on obtient un précipité rose qui est une combinaison d'oxyde de cobaltosum et do sel de carbonyle que nous pouvons représenter par la formule :

$$O^3\left\{\begin{matrix}CO\\Co^2\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}Co\\H\end{matrix}\right. = O^6\left\{\begin{matrix}CO\\Co^5\\H^3\end{matrix}\right.$$

§ 1076. *Oxyde de phosphoryle et de cobaltosum* = $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Co^2\\H\end{matrix}\right.$.

On l'obtient en versant do l'oxyde de phosphoryle et do sodium dans un sel de cobaltosum, il se précipite en flocons d'un violet foncé, il est soluble dans l'oxyde de phosphoryle. On employe en peinture une matière colorante connue sous le nom de *bleu de cobalt*, ou *bleu de Thenard*, du nom de son inventeur. On obtient ce composé en précipitant, d'une part une dissolution d'oxyde de sulfuryle ou de nitryle et de cobaltosum par de l'oxyde de phosphoryle et de potassium, d'autre part une dissolution d'alun par de l'oxyde de carbonylo et de sodium. On mélange les deux précipités dans la proportion do 3 parties du premier en volume et 12 à 15 du second (alumine). On dessèche et on calcine le mélange. Comme les vapeurs combustibles du foyer pourraient réduire en partie l'oxyde do cobaltosum, on place au fond du creuset un peu d'oxyde de mercurosum qui produit dans Io creuset un atmosphère d'oxygène On obtient ainsi une poudro d'une belle couleur bleue.

§ 1077. L'oxyde de phosphorieum et de cobaltosum $O^3\left\{\begin{matrix}Ph\\Co^2\\H\end{matrix}\right.$ est rouge pâle, peu soluble, on l'obtient par double décomposition.

§ 1078. *Oxyde d'arsényle et de cobaltosum.* — On trouve dans la nature le sel noutro $O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\Co^3\end{matrix}\right.$, tantôt cristallisé en prisme rhombique, tantôt en petits mamelons à texture terreuse, il est rose.

On peut préparer le sel acide $O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\Co^2\\H\end{matrix}\right.$ par double décomposition, il se précipite alors en poudro rose, insoluble dans l'eau, soluble dans les liqueurs acides. Il est fusible au rouge sans décomposition. Il est soluble dans l'ammoniaquo et dans le chlorure d'hydrogène. La potasse le décomposo et en sépare de l'oxydo de cobaltosum bleu. Il donne, commo le sel de phosphorylo, une matière d'une belle couleur bleue, lorsqu'on le calcine avec de l'alumine pure.

Digitized by Google

§ 1079. *Oxyde d'arsénicum et de cobaltosum* $= O^3 \begin{cases} As \\ Co^2. \\ H \end{cases}$

On l'obtient aussi par double décomposition. La chaleur rouge le décompose; l'oxyde de nitryle le transforme en sel d'arsényle. Ce sel est soluble dans l'ammoniaque.

§ 1080. *Oxyde de silicium et de cobaltosum.* — Ce sel est connu sous le nom de *safre*, on le prépare en fondant de l'oxyde de cobaltosum pur avec de la silice réduite en poudre fine; il est gris foncé, un peu violacé; le chlorure d'hydrogène le décompose et précipite de la silice gélatineuse.

L'oxyde de cobaltosum se combine aux sels de silicium fusibles pour former des verres d'un beau bleu; l'un d'eux, connu sous le nom de *smalt* ou *bleu d'azur*, est employé pour la peinture sur porcelaine, pour azurer le linge et le papier, ainsi que dans les fabriques de papiers peints; cette matiere colorante possède la propriété de résister aux plus hautes températures.

On la fabrique en grand au moyen de l'arsénio-sulfure de cobaltosum naturel. Le minerai est grillé dans un four à réverbère, les vapeurs arsénieuses sont condensées dans les conduits d'appel à la cheminée. Le minerai grillé est ensuite mélangé avec du sable blanc et de l'oxyde de carbonyle et de potassium pur en proportions convenables et fondu dans des creusets. La matière bleue, qui en résulte, est concassée et réduite en poudre fine sous des meules. On met cette poudre en suspension dans l'eau, les parties les plus grossieres se déposent et sont repassées aux meules. Les eaux, tenant en suspension les parties les plus tenues, sont amenées dans des bassins disposés en gradins où elles déposent successivement des poussières de plus en plus tenues.

9°. — GROUPE NICKELIQUE.

§ 1081. Nous rangeons dans ce groupe les *sels de nickelosum.*

SELS DE NICKELOSUM.

§ 1082. Les sels de nickelosum s'obtiennent en remplaçant l'hydrogène basique des oxydes négatifs par le radical nickelosum (Ni).

Ces sels sont d'un beau vert lorsqu'ils sont hydratés, et ils sont jaunes quand ils sont anhydres; ils ont une saveur sucrée, métallique; ils ne sont précipités par aucun métal. Tous sont décomposés par une forte chaleur, le plus stable est le sel de sulfuryle.

La *potasse* produit, dans la solution des sels de nickelosum, un précipité vert-pomme d'oxyde de nickelosum hydraté, insoluble dans un excès de réactif, inaltérable à l'air.

L'*ammoniaque* donne un précipité vert de sel basique, soluble dans un excès d'ammoniaque en donnant une liqueur bleue que la potasse reprécipite. Les sels d'ammonium empêchent cette précipitation.

Digitized by Google

L'oxyde de carbonyle et de potassium donne un précipité vert-pomme de sel de carbonyle basique, insoluble dans un excès de réactif. *L'oxyde de carbonyle et d'ammonium* donne le même précipité, mais il se dissout dans un excès de précipitant avec une couleur bleu-verdâtre.

Le *sulfure d'hydrogène* ne précipite pas les solutions acides, mais il forme, dans les liqueurs neutres ou renfermant de l'oxydo d'acétyle, un précipité noir de sulfure de nickelosum.

Le *sulfure d'ammonium hydraté* donne le même précipité, mais il est légèrement soluble dans un excès de réactif, en donnant une liqueur foncée qui, au contact de l'air, laisse précipiter un nouveau sulfure insoluble dans le sulfure d'ammonium hydraté, et qui paraît être un polysulfure. Le précipité de sulfure est presqu'insoluble dans le chlorure d'hydrogène étendu, mais l'eau régale le dissout aisément.

L'oxyde de phosphoryle et de sodium produit un précipité blanc-verdâtre d'oxyde de phosphoryle et de nickelosum, insoluble dans un excès de précipitant, soluble dans les acides.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* donne un précipité blanc-verdâtre. Le *cyanure de ferricum et de potassium*, un précipité jaune-verdâtre.

Le *cyanure de potassium* produit, dans les sels de nickelosum, un précipité vert-jaunâtre de cyanure de nickelosum soluble dans un excès de réactif en colorant la liqueur en jaune, le chlorure d'hydrogène l'en précipite de nouveau. Le précipité se dissout très-peu à froid dans le chlorure d'hydrogène, mais aisément à chaud.

Le *tannin* ne les précipite pas.

Au *chalumeau*, sur le charbon et avec la soude, les sels de nickelosum donnent une poudre grise, métallique et magnétique. Avec le borax, dans la flamme intérieure, ils donnent une perle opaque, colorée en gris par du nickel; dans la flamme extérieure, on obtient, avec le borax et le sel de phosphore, une perle limpide, d'un jaune foncé, qui se décolore par le refroidissement.

La présence des matières organiques empêche la précipitation par les alcalis, mais non celle par le sulfure d'ammonium hydraté. Les acides étendus ne dissolvent le sulfure de nickelosum que lentement et en petite quantité, aussi les sels de nickelosum sont-ils précipités, même à froid, par les sulfures alcalins.

Ces sels sont précipités à chaud par l'oxyde de cobaltosum hydraté; les sulfures de cobaltosum et de manganosum y produisent un précipité de sulfure de nickelosum.

Si l'on met une lame de zinc dans la solution des sels de nickel, il se dégage de l'hydrogène et il se forme un précipité de flocons verts d'oxyde de nickelosum hydraté, et la liqueur contient un sel double de nickelo-

Digitized by Google

sum et de zinc. D'après Becquerel, un excès de zinc en poudre décompose le chlorure de nickelosum et l'oxyde de sulfuryle et de nickelosum, il se dégage de l'hydrogène et il se forme un précipité noir qui paraît être du nickel ou du sous-oxyde de ce métal.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE NICKELOSUM.

§ 1083. *Oxyde de nitryle et de nickelosum* $= O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Ni\end{matrix}\right.$.

On l'obtient en dissolvant le nickel dans l'oxyde de nitryle, il se présente en cristaux d'un vert-bleuâtre, solubles dans 2 parties d'eau froide. La chaleur le décompose en donnant do l'oxyde de nickelosum ou de l'oxyde de nickelicum suivant la température. Il forme avec l'ammoniaque un sel double dont la formule est $O^2\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Ni\\(AzH^4)^2\end{matrix}\right.$

§ 1084. *Oxyde de sulfuryle et de nickelosum* $= O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ni^2\end{matrix}\right.$.

On prépare ce sel au moyen de l'arséniure de nickel naturel. Ce minérai est grillé pour chasser l'arsenic; le résidu do sel d'arsényle basique est fondu avec de l'oxyde de carbonyle et de sodium et un peu de nitre; on reprend par l'eau chaude qui dissout le sel d'arsénylo alcalin et laisse indissous de l'oxyde do nickelosum. Ce dernier est dissous dans l'oxyde de sulfuryle; mais comme il contient toujours un peu d'oxyde de ferricum qui se dissout en même temps, il faut, avant de faire cristalliser la liqueur, la faire bouillir avec de l'oxyde de carbonyle et de calcium qui précipite l'oxyde de ferricum seul.

En dessous de 15°, ce sel cristallise avec 7 molécules d'eau, entre 15 et 20 degrés il n'en retient plus que 6 molécules. Il se présente en gros cristaux transparents qui, abandonnés à la lumière solaire pendant quelques jours, deviennent opaques; si on les casse, on trouve à l'intérieur des cavités remplies de petits cristaux brillants appartenant à une autre forme.

Si l'on précipite la dissolution du sel neutre par la potasse, en évitant de mettre un excès de ce dernier, on obtient une poudre verte peu soluble qui est un sel do sulfuryle basique.

Lorsqu'on mélange la dissolution de ce sel avec une dissolution de sel de sulfuryle de potassium ou d'ammonium, on obtient, par évaporation, des cristaux de sels doubles dont les formules sont :

$$O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ni\\K\end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ni\\AzH^4\end{matrix}\right.$$

Le premier est soluble dans 9 parties d'eau froide et le second dans 1 1/2 parties seulement.



§ 1085. *Oxyde de carbonyle et de nickelosum* $= O^2\left\{\begin{matrix}CO^2\\Ni^2\end{matrix}\right.$.

Le sel neutre n'est pas connu. Lorsqu'on précipite un sel de nickelosum par un sel de carbonyle alcalin, le précipité vert-pomme obtenu est une combinaison de sel neutre et d'oxyde hydraté dans des proportions variables. Il est soluble dans les alcalis; par la calcination à l'air il se décompose et laisse de l'oxyde de nickelicum.

§ 1086. *Oxyde de phosphoryle et de nickelosum* $= O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Ni^2\\H\end{matrix}\right.$.

C'est une poudre d'un vert clair, soluble dans un excès d'oxyde de phosphoryle, que l'on obtient par double décomposition. Lorsqu'on le fait digérer avec de l'oxyde de phosphoryle et d'ammonium, il s'y combine pour former un sel double insoluble.

§ 1089. *Oxyde d'arsényle et de nickelosum* $= O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\Ni^2\\H\end{matrix}\right.$.

On le prépare directement; c'est une poudre verte, insoluble dans l'eau, soluble dans un excès d'acide. Par double décomposition, on obtient toujours le sel neutre $O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\Ni^3\end{matrix}\right.$ (Berthier).

§ 1088. *Oxyde d'arsénicum et de nickelosum* $= O^3\left\{\begin{matrix}As\\Ni^2\\H\end{matrix}\right.$.

Il ressemble au précédent; par la calcination, il devient noir, abandonne de l'anhydride d'arsénicum et se transforme en sel d'arsényle neutre.

10°. — GROUPE URANIQUE.

SELS D'URANIOSUM.

§ 1089. Les sels d'uraniosum s'obtiennent en remplaçant l'hydrogène basique des oxydes négatifs par le radical uraniosum (Ur). Ces sels sont verts; ils sont très-avides d'oxygène, c'est ainsi que l'oxyde de nitryle les transforme, même à froid, en sels d'uranicum.

La *potasse* et l'*ammoniaque* produisent, dans leur solution, un précipité gélatineux, brun-noirâtre d'oxyde d'uraniosum hydraté, qui devient jaune à l'air en se transformant en oxyde d'uranicum qui reste combiné à l'alcali.

Le *sulfure d'hydrogène* ne les précipite pas, mais le *sulfure d'ammonium hydraté* donne un précipité noir de sulfure d'uraniosum.

L'*oxyde d'oxalyle* produit un précipité blanc-verdâtre d'oxyde d'oxalyle et d'uraniosum $O^2\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\Ur^2\end{matrix}\right.$ hydraté.

Ces sels réduisent les sels d'or et d'argent.

Digitized by Google

§ 1090. On ne connaît encore qu'un petit nombre de sels d'uraniosum.

Le sel de sulfuryle a pour formule $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ur^2\end{matrix}\right. + 4\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$. — On l'obtient en versant de l'oxyde de sulfuryle dans une dissolution concentrée de chlorure d'uraniosum vert, on chauffe pour chasser le chlorure d'hydrogène. On reprend par l'eau, et la liqueur laisse déposer des cristaux verts du sel d'uraniosum.

On connaît aussi le sel d'oxalyle $O^2\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\Ur^2\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$; il s'obtient comme le précédent.

D. — SÉRIE STANNIQUE.

§ 1091. Nous divisons la série stannique en dix groupes de sels correspondant aux groupes d'oxydes positifs de la même série ; ce sont :

1°. — Le *groupe titanique.*
2°. — Le *groupe tantalique.*
3°. — Le *groupe niobique.*
4°. — Le *groupe pélopique.*
5°. — Le *groupe ilménique.*
6°. — Le *groupe zincique*
7°. — Le *groupe cadmique.*
8°. — Le *groupe stannique.*
9°. — Le *groupe plombique.*
10°. — Le *groupe thallique.*

1°. — GROUPE TITANIQUE.

§ 1092. Le groupo titanique renferme un genre de sels que nous appelons *sels de titane.*

SELS DE TITANE.

§ 1093. Ces sels s'obtiennent en remplaçant l'hydrogène basique des oxydes négatifs par le radical *titane* (Ti). Les sels de titane neutres sont rouges, les sels basiques sont bleus ou noirs et sont insolubles dans l'eau.

Les *sels de carbonyle alcalins* produisent, dans la solution des sels de titane, un précipité bleu d'oxyde de carbonyle et de titane qui, par le contact de l'air, devient brun ; et par l'action prolongée de l'air et de l'eau il devient vert.

L'oxyde de sulfure et de titane acide est rouge, et le sel de sulfuryle basique est bleu ; ce dernier absorbe facilement l'oxygène de l'air et devient incolore en donnant lieu à une combinaison d'oxyde de sulfuryle et d'oxyde de titanyle.

Digitized by Google

§ 1094. Le titane forme avec l'oxygène un composé renfermant 4 atomes de métal pour 3 d'oxygène, et que l'on appelle ordinairement *sesquioxyde de titane*, sa formule brute est $Ti^4\ O^3$. Nous le considérons comme un sel oxygéné analogue à celui que forme l'étain et qui renferme les radicaux titanyle et titanosum ; sa formule est :

$$O^2\begin{cases}Ti^2O\\Ti^2\end{cases}$$

C'est de l'oxyde de titanyle et de titanosum. Il se présente sous la forme d'une poudre noire, que l'on obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sec sur de l'anhydride de titanyle chauffé au rouge blanc :

$$2\,O,Ti^2O \;+\; H,H \;=\; O^2\begin{cases}Ti^2O\\Ti^2\end{cases} \;+\; O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

On le prépare encore, mais hydraté, en versant de la potasse, de la soude ou de l'ammoniaque dans une dissolution de chlorure de titanicum Cl^3,Ti^2; le sel se précipite, mais il est très-peu stable, il absorbe l'oxygène de l'air, devient noir, puis bleu et enfin blanc et il est alors transformé en oxyde de titanyle.

D'après Berzélius, si l'on introduit une lame de zinc, de fer ou d'étain dans une dissolution de chlorure de chloro-titanyle Cl^2, Ti^2Cl^2, la liqueur se colore en bleu, puis en rouge et enfin il se forme un précipité violet qui, d'après Pelouze, serait de l'oxyde de titanyle et de titanosum. Ce composé est très-peu stable, il s'altère même dans la liqueur de laquelle on l'a précipité; il s'oxyde même à l'abri de l'air aux dépens de l'oxygène de l'eau, il se transforme en oxyde de titanyle blanc avec dégagement d'hydrogène.

On ne connaît pas, jusqu'à présent d'autres sels de titanosum.

2°, 3°, 4° et 5°. — GROUPES TANTALIQUE, NIOBIQUE, PÉLOPIQUE et ILMÉNIQUE.

§ 1095. On ne connaît pas jusqu'à présent de sels qui puissent être rangés dans ces groupes.

6°. — GROUPE ZINCIQUE.

§ 1096. Nous rangeons dans ce groupe un genre de sels, qui sont les *sels de zinc*.

SELS DE ZINC.

§ 1097. Les sels de zinc s'obtiennent en remplaçant l'hydrogène basique des oxydes négatifs par le radical zinc (Zn).

Les sels de zinc sont blancs, ils possèdent une saveur styptique, amère,

Digitized by Google

nauséabonde, ils ont une réaction acide, ils ne sont précipités par aucun autre métal.

Au *chalumeau* sur le charbon avec la soude et dans la flamme intérieure, l'oxyde est réduit en un grain métallique qui s'oxyde de nouveau en formant sur le charbon un enduit jaune qui devient blanc par le refroidissement.

La *potasse* et la *soude* donne, dans la solution des sels de zinc, un précipité blanc d'oxyde de zinc hydraté, soluble dans un excès de réactif à l'état de sel de zinc et de métal alcalin $O\begin{cases}Zn\\K\end{cases}$.

L'*ammoniaque* ne précipite les sels de zinc qu'incomplètement, et le précipité est soluble dans les sels d'ammonium.

Les *sels de carbonyle alcalins* forment un précipité blanc de sel de carbonyle basique insoluble dans un excès de réactif. mais soluble dans les alcalis, l'ammoniaque et les sels d'ammonium.

L'*oxyde de carbonyle et d'ammonium* donne le même précipité, mais il est soluble dans un excès de précipitant

L'*oxyde de phosphoryle et de sodium* produit un précipité blanc de sel de phosphoryle, soluble dans les acides, les alcalis et l'ammoniaque.

L'oxyde d'oxalyle et les *sels d'oxalyle alcalins* donnent un précipité blanc qui ne se forme que lentement dans les solutions étendues et qui est soluble dans la potasse, l'ammoniaque et le chlorure d hydrogène. Le chlorure d'ammonium ne s'oppose pas sensiblement à la précipitation.

Le *sulfure d'hydrogène* ne précipite pas les disssolutions renfermant un acide énergique; mais les liqueurs renfermant un acide faible comme l'oxyde d'acétyle et les liqueurs neutres sont précipitées à l'état de sulfure de zinc blanc. Ainsi, l'oxyde de sulfuryle et de zinc n'est pas précipité par le sulfure d'hydrogène, mais si l'on y ajoute de l'oxyde d'acétyle et de sodium, il se produit une double décomposition et la liqueur est précipitée. Ce précipité est soluble dans le chlorure d hydrogène et l'oxyde de nitryle dilués.

Le *sulfure d'ammonium hydraté* donne un précipité blanc de sulfure de zinc soluble dans un excès de précipitant; ce précipité ne se produit pas si la liqueur est très-acide.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* forme un précipité blanc, soluble dans le chlorure d'hydrogène, et qui se teint en bleu dans les liqueurs acides.

Le *cyanure de ferricum et de potassium* produit un précipité jaune soluble dans le chlorure d'hydrogène.

Digitized by Google

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE ZINC.

§ 1098. *Oxyde de nitryle et de zinc* $= O\left\{\begin{matrix} AzO^2 \\ Zn \end{matrix}\right.$.

On le prépare en dissolvant le zinc dans l'oxyde de nitryle et faisant cristalliser par évaporation, il cristallise avec 3 molécules d'eau. A une faible température il perd la moitié de son eau, et en dessous du rouge sombre il se décompose, en donnant d'abord un sel basique, puis de l'oxyde de zinc pur.

§ 1099. *Oxyde de chloryle et de zinc* $= O\left\{\begin{matrix} ClO^2 \\ Zn \end{matrix}\right.$.

On le prépare en dissolvant l'oxyde de carbonyle et de zinc dans l'oxyde de chloryle; par l'évaporation, le sel cristallise en octaèdres solubles dans l'eau.

Le sel d'iodyle $O\left\{\begin{matrix} IoO^2 \\ Zn \end{matrix}\right.$ est peu soluble.

§ 1100. *Oxyde de sulfuryle et de zinc* $= O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ Zn^2 \end{matrix}\right.$.

On l'obtient en dissolvant le zinc dans l'oxyde de sulfuryle étendu. Comme le zinc du commerce contient toujours du fer, le sel obtenu n'est pas pur; pour le purifier, on fait passer dans la liqueur un courant de chlore pour suroxyder l'oxyde de ferrosum, on chauffe la liqueur avec de l'oxyde de carbonyle et de zinc qui précipite l'oxyde de ferricum. La liqueur filtrée est ensuite évaporée.

L'oxyde de sulfuryle et de zinc cristallise en prismes incolores renfermant 7 molécules d'eau de cristallisation; au-dessus de 100° il en perd une molécule. Il est soluble dans 2 à 3 fois son poids d'eau froide.

Ce sel est connu dans le commerce sous le nom de *vitriol blanc.* On le prépare en grand en grillant la blende (sulfure de zinc) à une température modérée. On reprend la masse par l'eau, on décante le liquide et on l'évapore pour opérer la cristallisation. Les cristaux sont fondus dans leur eau de cristallisation, puis coulés en briquettes qu'on livre au commerce.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution du sel précédent avec du zinc ou de l'oxyde de zinc, on obtient un sel basique qui a pour formule :

$$O^4\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ Zn^6 \end{matrix}\right.$$

Il se présente en paillettes blanches, nacrées, opaques, peu solubles dans l'eau froide mais plus solubles dans l'eau bouillante. Ce sel se produit encore lorsqu'on chauffe le sel neutre au rouge sombre.

L'oxyde de sulfuryle et de zinc peut former des sels doubles dont les mieux connus sont :

1°. *L'oxyde de sulfuryle, de zinc et de potassium,* dont la formule est $O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ Zn \\ K \end{matrix}\right. + 3\ O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.$

Digitized by Google

2°. *L'oxyde de sulfuryle, de zinc et d'ammonium* $= O^2 \begin{cases} SO^2 \\ Zn \\ AzH^4 \end{cases} + 5 O \begin{cases} H \\ H \end{cases}$

3°. *L'oxyde de sulfuryle, de zinc et de magnésium* $= O^2 \begin{cases} SO^2 \\ Zn \\ Mg \end{cases} + 7 O \begin{cases} H \\ H \end{cases}$

§ 1101. *Oxyde de bisulfuryle et de zinc* $= O^2 \begin{cases} SO \\ Zn^2 \end{cases}$.

On l'obtient en dissolvant de l'oxyde de zinc dans de l'oxyde de bisulfuryle liquide. Ce sel est peu soluble et cristallise facilement avec 2 molécules d'eau de cristallisation. Il se transforme aisément en sel de sulfuryle.

§ 1102. *Oxy-sulfure de sulfuryle et de zinc* $= \begin{matrix} O \\ S \end{matrix} \begin{cases} SO^2 \\ Zn^2 \end{cases}$.

Lorsqu'on met du zinc dans de l'oxyde de bisulfuryle liquide, il s'y dissout rapidement avec dégagement de chaleur. La liqueur tient en solution un mélange de sel de bisulfuryle et d'oxy-sulfuryle de sulfure et de zinc (Fordos et Gillis):

$$6 O^2 \begin{cases} SO \\ H^2 \end{cases} + 4 Zn.Zn = \frac{2 O^2 \begin{cases} SO \\ Zn^2 \end{cases} + 2 \begin{matrix} O \\ S \end{matrix} \begin{cases} SO^2 \\ Zn^2 \end{cases}}{6 O \begin{cases} H \\ H \end{cases}}$$

Si l'on fait digérer cette solution avec du soufre, le sel de bisulfuryle se transforme en oxy-sulfure de sulfuryle et de zinc. Ce dernier est très-peu stable, sa dissolution ne peut être évaporée, même dans le vide, sans se décomposer en sulfure de zinc et sel de dithionyle.

§ 1103. *Oxyde de dithionyle et de zinc* $= O^2 \begin{cases} S^2O^4 \\ Zn^2 \end{cases}$.

On l'obtient par double décomposition du sel correspondant de baryum avec l'oxyde de sulfuryle et de zinc. Il est incristallisable, très-soluble dans l'eau.

§ 1104. *Oxyde de carbonyle et de zinc* $= O^2 \begin{cases} CO^2 \\ Zn^2 \end{cases}$.

On trouve ce composé dans la nature, il constitue un minérai de zinc, appelé *schmitsonite*; elle cristallise en rhomboèdre obtu, elle possède un éclat nacré prononcé, quand elle est pure les cristaux sont transparents, incolores; sa densité est de 4,4.

Le minérai de zinc le plus important est appelé *calamine*, c'est un mélange d'oxyde de carbonyle et de zinc et d'oxyde de silicium et de zinc; ce minérai constitue la calamine des métallurgistes qu'il ne faut pas confondre avec la calamine des minéralogistes qui est de l'oxyde de silicium et de zinc hydraté pur.

Lorsqu'on verse un sel de carbonyle alcalin dans un sel de zinc, le précipité n'est pas le sel de carbonyle neutre, c'est un sel basique dont la formule est :

$$O^6 \begin{cases} CO \\ Zn^{10} \end{cases} + O \begin{cases} H \\ H \end{cases}$$

Digitized by Google

Il est insoluble dans l'eau pure, mais il se dissout dans l'eau chargée d'oxyde de carbonyle. Par la chaleur, il perd son eau et en même temps l'anhydryde de carbonyle et il reste de l'anhydride de zinc.

On peut cependant préparer l'oxyde de carbonyle et de zinc pur en faisant agir un sel de carbonyle alcalin sur un sel de zinc, par un procédé analogue à celui que l'on emploie pour préparer l'oxyde de carbonyle et de magnésium (§ 1026).

L'oxyde de carbonyle et de zinc peut former des sels doubles avec les sels de carbonyle alcalins. On les obtient en faisant bouillir pendant quelques heures du zinc avec le sel de carbonyle alcalin. Le zinc s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'eau et il se dégage de l'hydrogène; l'oxyde de zinc produit se dissout. Au bout de quelques jours, il s'est déposé des cristaux incolores, volumineux, insolubles dans l'eau. Leurs formules sont :

$$O^2\begin{cases}CO\\Zn\\K\end{cases} \quad \text{et} \quad O^2\begin{cases}CO\\Zn\\Na\end{cases}$$

§ 1105. *Oxyde de chrômyle et de zinc* $= O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\Zn^2\end{cases}$

On l'obtient en précipitant un sel de zinc par un sel de chrômyle alcalin ; le précipité est jaune, floconneux ; après quelques heures il se dépose en une poudre d'un beau jaune orangé ; mais ce n'est pas le sel de chrômyle pur, il est combiné avec une certaine quantité du sel de chrômyle alcalin.

§ 1106. *Oxyde de phosphoryle et de zinc* $= O^3\begin{cases}PhO\\Zn^2.\\H\end{cases}$

On le prépare en précipitant un sel de zinc par un sel de phosphoryle alcalin. Le précipité est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans un excès d'oxyde de phosphoryle.

Lorsqu'on verse un sel de phosphoryle soluble dans un mélange d'un sel de zinc et d'un sel de cobaltosum, on obtient des cristaux brillants, doux au toucher, tantôt roses et tantôt bleus, qui paraissent être des sels de phosphoryle doubles de zinc et de cobaltosum.

§ 1107. *Oxyde d'arsényle et de zinc* $= O^3\begin{cases}AsO\\Zn^2.\\H\end{cases}$

On l'obtient comme le sel de phosphoryle, il est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans un excès d'oxyde d'arsényle.

§ 1108. *Oxyde de bore et de zinc.* — On l'obtient par double décomposition, il est blanc, insoluble dans l'eau.

§ 1109. *Oxydes de silicium et de zinc.* — On trouve dans la nature deux sels de silicium à radical zinc.

Le premier, appelé *willemite* par les minéralogistes, est le sel neutre, il a pour formule $O^3\begin{cases}Si\\Zn^3\end{cases}$. Elle cristallise en rhomboëdre obtus, son éclat

est vitreux, sa couleur est blanchâtre et quelquefois jaunâtre ou brunâtre, sa densité est 4,18; on la trouve en masses compactes présentant des géodes tapissées de cristaux.

Le second est la *calamine* des minéralogistes, sa formule est $O^{11}\left\{\begin{matrix}Si^{2}\\Zn^{16}\end{matrix}\right. + 2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$. Elle cristallise en prisme rhombique, son éclat est nacré; quand elle est pure, elle est transparente; elle s'électrise par la chaleur et devient phosphorescente par le frottement. Sa densité est de 3,4. On la trouve dans les gites zinciferes de la Vieille-Montagne sous la forme cristalline, mamelonnée ou en polypier.

Comme nous l'avons dit, le minérai de zinc proprement dit, appelé calamine par les métallurgistes, est une combinaison du sel de silicium avec le sel de carbonyle.

7°. — GROUPE CADMIQUE.

§ 1110. Ce groupe renferme un genre de sels nommés *sels de cadmium.*

SELS DE CADMIUM.

§ 1111. Ils sont formés par la substitution du radical *cadmium* (Cd) à l'hydrogène basique des acides. Ces sels ressemblent par leurs propriétés aux sels de zinc; ils sont incolores, ils possèdent une saveur désagréable.

La *potasse* produit, dans leur solution, un précipité blanc d'oxyde de cadmium $O\left\{\begin{matrix}Cd\\H\end{matrix}\right.$, insoluble dans un excès de réactif.

L'*ammoniaque* en précipite un sel basique soluble dans un excès de précipitant.

Les *sels de carbonyle alcalins* donnent un précipité blanc d'oxyde de carbonyle et de cadmium insoluble dans un excès de réactif et dans les sels d'ammonium.

L'*oxyde d'oxalyle* forme un précipité blanc ($O^{2}\left\{\begin{matrix}C^{2}O^{2}\\Cd^{2}\end{matrix}\right.$) soluble dans l'ammoniaque.

L'*oxyde de phosphoryle et de sodium* donne un précipité blanc de $O^{3}\left\{\begin{matrix}PhO\\Cd^{2}\\H\end{matrix}\right.$.

Le *sulfure d'hydrogène* y forme un précipité jaune de sulfure de cadmium, même dans les liqueurs acides, soluble dans l'oxyde de nitryle concentré et bouillant. Si la liqueur renferme trop d'acide, elle n'est précipitée qu'après avoir été étendue d'eau.

Le *sulfure d'ammonium* donne le même précipité insoluble dans un excès de reactif.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* produit un précipité blanc soluble dans le chlorure d hydrogène.

Le *cyanure de ferricum et de potassium* donne un précipité jaune aussi soluble dans le chlorure d hydrogène.

Une *lame de zinc* en précipite le cadmium.

La *teinture de noix de galles* ne précipite pas les sels de cadmium.

Au *chalumeau*, dans la flamme intérieure avec l'oxyde de carbonyle et de sodium, les sels de cadmium sont réduits, le métal s'oxyde de nouveau à l'air en déposant sur le charbon un enduit rougeâtre.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE CADMIUM.

§ 1112. *Oxyde de nitryle et de cadmium* $= O\left\{\begin{matrix}AzO^2 \\ Cd\end{matrix}\right.$

On l'obtient en dissolvant le métal dans l'oxyde de nitryle. Il est blanc, très-déliquescent, très-soluble, il cristallise avec 2 molécules d'eau.

§ 1113. *Oxyde de sulfuryle et de cadmium* $= O^2\left\{\begin{matrix}SO^2 \\ Cd^2\end{matrix}\right. + 4\ O\left\{\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right.$

Il est incolore, il peut perdre son eau par la chaleur, mais à une température plus élevée, il est décomposé en oxyde, oxygène et anhydride de bisulfuryle. On l'obtient en dissolvant le métal ou l'oxyde ou le sel de carbonyle dans l'oxyde de sulfuryle.

§ 1114. *Oxyde de carbonyle et de cadmium* $= C^2\left\{\begin{matrix}CO \\ Cd^2\end{matrix}\right.$

Contrairement au sel de zinc correspondant, on peut l'obtenir en précipitant un sel de cadmium par un sel de carbonyle soluble.

Les autres sels de cadmium sont analogues aux sels de zinc et s'obtiennent de la même maniere.

8°. — GROUPE STANNIQUE.

§ 1115. Le groupe stannique renferme un genre de sels, qui sont :
Les sels d'étain.

SELS D'ÉTAIN.

Les sels d'étain dérivent des oxydes négatifs en remplaçant l'hydrogène basique par le radical étain (Sn).

Les sels d'etain ne sont pas nombreux. Les sels neutres sont incolores; ils sont solubles dans une petite quantite d'eau, mais une grande quantité les décompose en sel basique qui se precipite et sel acide soluble. On évite cette précipitation en y ajoutant un peu de chlorure d'hydrogène.

Digitized by Google

Les sels d'étain ont une saveur styptique, ils communiquent aux mains une odeur désagréable. Ils sont décomposés par la chaleur rouge.

Au *chalumeau*, dans la flamme intérieure et sur le charbon avec la soude ou le borax, ils donnent des globules métalliques d'étain sans que le charbon se recouvre d'aucun enduit.

La *potasse* donne, dans la solution des sels d'étain, un précipité blanc d'oxyde d'étain hydraté $O\left\{\begin{matrix}Sn\\H\end{matrix}\right.$ soluble dans un excès de réactif. Si l'on fait bouillir cette dissolution, il s'en précipite de l'oxyde d'étain anhydre en poudre noire.

L'*ammoniaque* donne le même précipité mais insoluble dans un excès d'ammoniaque; par l'ébullition prolongée il se transforme en oxyde d'étain cristallin de couleur olive.

L'oxyde de carbonyle et de potassium donne le même précipité insoluble dans un excès de précipitant ; il devient noir par l'ébullition.

Les matières organiques empêchent la précipitation par les alcalis.

L'oxyde d'oxalyle produit un précipité blanc d'oxyde d'oxalyle et d'étain.

Le *sulfure d'hydrogène* précipite les solutions concentrées neutres ou acides, il précipite incomplètement les solutions alcalines. C'est un précipité brun foncé de sulfure d'étain $(S\left\{\begin{matrix}Sn\\Sn\end{matrix}\right.)$ soluble dans la potasse, les sulfures alcalins et le chlorure d'hydrogène bouillant. L'oxyde de nitryle bouillant le transforme en oxyde de stannyle.

Le *sulfure d'ammonium hydraté* y forme le même précipité presqu'insoluble dans un excès de réactif pur, mais il s'y dissout si le sulfure d'ammonium est jaune et renferme du soufre qui le transforme en sulfure de sulfostannyle lequel se combine au sulfure d'ammonium pour former un sel sulfuré soluble. Le chlorure d'hydrogène en reprécipite du sulfure de sulfostannyle $(S^2\left\{\begin{matrix}Sn^2S\\Sn^2S\end{matrix}\right.)$ mêlé de soufre.

Le *chlorure d'or* produit, dans les sels d'étain, un précipité brun de pourpre de Cassius. Si la liqueur est étendue, on obtient une coloration pourpre.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* y donne un précipité blanc gélatineux ; et le *cyanure de ferricum et de potassium* un précipité blanc.

Une *lame de fer ou de zinc* en précipite de l'étain en paillettes grises.

Les *sels de mercure* sont réduits par les sels d'étain qui y forment un précipité gris de mercure très-divisé qui se réunit en globules par la trituration.

Le *tannin* ne précipite pas les sels d'étain.

Digitized by Google

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS D'ÉTAIN.

§ 1116. Ces sels sont très-peu nombreux, on n'en connait que quelques uns qui sont les suivants:

§ 1117. *Oxyde de nitryle et d'étain.* — Ce sel n'est connu qu'en dissolution, on l'obtient en dissolvant l'oxyde d'étain hydraté dans l'oxyde de nitryle; si l'on veut évaporer la liqueur, le sel se décompose et il se précipite de l'oxyde de stannyle.

§ 1118. *Oxyde de sulfuryle et d'étain* $= O^2\begin{cases}SO^2\\Sn^2\end{cases}$.

On le prépare en saturant à chaud, de l'oxyde de sulfuryle étendu, par de l'oxyde d'étain récemment préparé et humide. Par le refroidissement le sel se dépose en petites lamelles, incolores. Il est soluble dans l'eau froide, mais cette solution se décompose rapidement, surtout si l'on chauffe, en sel basique blanc qui se précipite. La chaleur décompose ce sel en anhydride de bisulfuryle et oxyde de stannyle.

L'oxyde de sulfuryle et d'étain peut se combiner avec les sels de sulfuryle alcalins pour former des sels doubles plus stables que le sel d'étain simple.

OXYDE DE STANNYLE ET DE STANNOSUM.

§ 1119. Ce sel a pour formule $O^2\begin{cases}Sn^2O\\Sn^2\end{cases}$. On le prépare en traitant de l'oxyde de ferricum hydraté par le chlorure de stannosum :

$$2\,O^3\begin{cases}Fe^2\\H^3\end{cases} + 4\,Cl,Sn = 4\,Cl,Fe + \frac{O^2\begin{cases}Sn^2O\\Sn^2\end{cases}}{3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}}$$

Il est blanc jaunâtre, insoluble dans l'eau.

On connaît aussi un oxyde de métastanyle et de stannosum qui a pour formule $O^{10}\begin{cases}Sn^{10}O^5\\Sn^2\\H^8\end{cases}$.

On l'obtient en traitant l'oxyde de stannyle hydraté par le chlorure de stannosum; il se produit du chlorure d'hydrogène et de l'oxyde de metastannyle et de stannosum $O^{10}\begin{cases}Sn^{10}O^5\\Sn^2\\H^8\end{cases}$.

Ce sel est jaune, insoluble dans l'eau; lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il se transforme en anhydride de stannyle.

9°. — GROUPE PLOMBIQUE.

§ 1120. Nous rangeons dans ce groupe les *sels de plomb.*

SELS DE PLOMB.

§ 1121. Les *sels de plomb* dérivent des oxydes négatifs, en substituant à l'hydrogène basique le radical *plomb* (Pb).

Digitized by Google

Au *chalumeau* avec la soude sur le charbon, ces sels donn nt des globules métalliques, mous, malléables, avec un enduit jaune.

Ces sels ont une saveur sucrée, styptique; ils sont très-vénéneux, pris à petites doses ils produisent des coliques de plomb, leur antidote est de l'eau aiguisée d'oxyde de sulfuryle ou renfermant en dissolution de l'oxyde de sulfuryle et de sodium. Ils sont incolores si l'acide qu'ils renferment n'est pas coloré. La plupart sont décomposés à la chaleur rouge.

La *potasse* produit, dans la solution des sels de plomb, un précipité blanc d'oxyde de plomb hydraté $(O\left\{\begin{matrix}Pb\\H\end{matrix}\right.)$, soluble dans un excès de précipitant surtout à l'aide de la chaleur.

L'ammoniaque y forme un précipité blanc de sel basique insoluble dans un excès de reactif; il ne précipite pas l'oxyde d'acétyle et de plomb, parce que le sel d'acétyle basique est soluble dans l'eau.

Les *sels de carbonyle alcalins* donnent un précipité blanc d'oxyde de carbonyle et de plomb, insoluble dans un excès de réactif mais soluble dans la potasse surtout à chaud

L'oxyde de sulfuryle et les *sels de sulfuryle solubles* produisent un précipité blanc d oxyde de sulfuryle et de plomb, soluble dans les alcalis et dans le chlorure d hydrogène concentré et bouillant, peu soluble dans l'oxyde de sulfuryle et l'oxyde de nitryle dilués. Si la solution est très-étendue, le précipité ne se forme pas immédiatement. On doit toujours employer un excès d'oxyde de sulfuryle, parce que l'oxyde de sulfuryle et de plomb est moins soluble dans l'oxyde de sulfuryle que dans l'eau pure. La présence des sels d'ammonium et surtout de l'oxyde de sulfuryle et d'ammonium peut empêcher la précipitation en tout ou en partie.

L'oxyde de chrômyle et de potassium produisent, dans les sels de plomb, un précipité jaune d'oxyde de chrômyle et de plomb soluble dans la potasse, peu soluble dans l'oxyde de nitryle dilué.

Le *sulfure d hydrogène* et le *sulfure d ammonium hydraté* donnent, même dans les liqueurs acides, un précipité noir de sulfure de plomb insoluble dans les acides étendus, les alcalis et les sulfures alcalins. L'oxyde de nitryle concentré et bouillant le dissout en formant de l'oxyde de nitryle et de plomb et un dépôt de soufre; si l'on maintient l'ébullition, le soufre se transforme en oxyde de sulfuryle qui précipite le sel de nitryle formé. Si l'on traite, par le sulfure d hydrogène, une liqueur renfermant beaucoup de chlorure de plomb, il se forme un précipité rouge composé de sulfure et de chlorure de plomb et qui ne devient noir que par un grand excès de sulfure d'hydrogène.

Le *chlorure d'hydrogène* et les *chlorures solubles* produisent, dans les sels de plomb, un précipité blanc de chlorure de plomb (Cl,Pb) soluble

Digitized by Google

dans une grande quantité d'eau, soluble dans le chlorure d hydrogène bouillant et la liqueur laisse déposer, par refroidissement, des écailles blanches satinées de chlorure de plomb. Ce précipité est insoluble dans l'ammoniaque.

L'*iodure de potassium* donne un précipité jaune d iodure de plomb (Io,Pb) soluble dans un grand excès de precipitant.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* forme un précipité blanc.

Le *cyanure de ferricum et de potassium* et le *tannin* ne précipitent pas les sels de plomb.

Le *fer*, le *zinc* et l'*étain* précipitent le plomb de ses dissolutions en lames brillantes. Si l'on introduit, dans un flacon renfermant une dissolution d'oxyde d'acetyle et de plomb neutre, un morceau de zinc supportant plusieurs fils de laiton en spirales, ceux-ci se recouvrent de végétations cristallines auxquelles on a donné le nom d'*arbre de Saturne*. Il est bon d'y ajouter un peu d'oxyde d'acétyle pour empêcher la précipitation d'un sous-sel ou d'oxyde de carbonyle et de plomb par l'oxyde de carbonyle de l'air.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE PLOMB.

§ 1222. *Oxyde de nitryle et de plomb* $= O\left\{\begin{matrix} AzO^2 \\ Pb \end{matrix}\right.$.

On obtient ce sel, en dissolvant le plomb, son oxyde ou son sel de carbonyle dans l'oxyde de nitryle en exces; par l'évaporation il se dépose do beaux cristaux octaédriques anhydres, incolores et transparents, et quelque fois blancs et opaques. Ce sel est soluble dans 7 parties d'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude; il est insolublo dans l'alcool. Par la chaleur, il décrépite, à une température plus élevée, il se fond et se décompose en nitryle, oxygène et oxyde de plomb :

$$2\,O\left\{\begin{matrix} AzO^2 \\ Pb \end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix} AzO^2 \\ Pb \end{matrix}\right. = 2\,AzO^2,AzO^2 + \frac{O\ O}{2\,O\left\{\begin{matrix} Pb \\ Pb \end{matrix}\right.}$$

D'après Gerhard, il existe deux sels basiques ;

Le premier a pour formule $O^3\left\{\begin{matrix} (AzO^2)^2 \\ Pb^4 \end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.$; on l'obtient en faisant bouillir le sel neutre avec de l'oxydo plomb ou de l'oxyde de carbonyle et do plomb en poudre fine; il se précipite en écailles incolores, transparentes, peu solubles dans l'eau froide.

Le second a pour formule $O^5\left\{\begin{matrix} (AzO^2)^2 \\ Pb^8 \end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.$; on le prépare en traitant le sel neutre ou le sel précédent par l'ammoniaque; il faut avoir soin de laisser un excès do sel dans la liqueur, parce quo le précipité blanc qui se produit est un peu soluble dans l'eau pure, tandis qu'il est insolublo dans



l'eau contenant un sel en dissolution. Par la chaleur, ce sel perd son eau et devient jaune, mais il redevient blanc en se refroidissant. Un grand excès d'ammoniaque le décompose, et il se produit de l'oxyde de plomb hydraté.

§ 1123. D'après Péligot, lorsqu'on fait digérer à une température de 60° à 80° des lames minces de plomb dans une dissolution d'oxyde de nitryle et de plomb, dans les proportions de 63 parties de plomb pour 100 de sel, il ne se dégage pas de gaz, la liqueur se colore en jaune, le plomb se dissout, et par le refroidissement lent il se dépose des paillettes jaunes, dont la formule est représentée par $O^3\left\{\begin{matrix}AzO^2\\AzO\\Pb^4\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$; c'est donc une combinaison du sel de nitryle et du sel de binitryle; et en effet une dissolution d'oxyde de carbonyle et de potassium décompose ce sel même à froid, en produisant un sel de nitryle et un sel de binitryle.

Si l'on emploie une quantité de plomb plus grande, on obtient des cristaux orangés, dont la formule est représentée par :

$$O^9\left\{\begin{matrix}(AzO^2)^2\\(AzO)^2\\Pb^{14}\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Ce sel est décomposé comme le précédent par le sel de carbonyle alcalin.

D'après M. Chevreul, par l'ébullition prolongée du sel de nitryle avec un excès de plomb, on obtient des cristaux roses qui sont un sel de binitryle basique dont la formule est :

$$O^5\left\{\begin{matrix}(AzO)^2\\Pb^8\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Si l'on met ce sel en suspension dans de l'eau tiède, et si l'on fait passer dans la liqueur un courant d'anhydride de carbonyle, on obtient une dissolution jaune qui, par l'évaporation dans le vide, au-dessus d'une capsule contenant de l'oxyde de sulfuryle, laisse déposer des cristaux d'un jaune foncé qui sont le sel de binitryle neutre :

$$O\left\{\begin{matrix}AzO\\Pb\end{matrix}\right.$$

Ce sel est plus soluble que le sel de nitryle, si l'on évapore sa dissolution à l'air, il absorbe de l'oxygène pour se transformer en sel de nitryle. Si l'on chauffe cette dissolution à 80° elle dégage des vapeurs nitreuses, et il se précipite un sel de nitryle basique. Par la chaleur il se fond et se décompose, et il reste de l'oxyde de plomb.

§ 1124. *Oxyde de chloryle et de plomb* $= O\left\{\begin{matrix}ClO^2\\Pb\end{matrix}\right.$.

Pour obtenir ce sel, il faut dissoudre le plomb dans l'oxyde de chloryle. Si l'on fait passer un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension


Digitized by Google

de l'oxyde de plomb, on obtient du chlorure de plomb et de l'oxyde de plombyle :

$$4\,O\left\{\begin{matrix}Pb\\H\end{matrix}\right. + 2\,Cl,Cl = 2\,Cl,Pb + \frac{(2\,Cl,Pb + O,O)}{2\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}$$

$$4\,O\left\{\begin{matrix}Pb\\H\end{matrix}\right. + O,O = 2\,O^2\left\{\begin{matrix}Pb^2O\\H^2\end{matrix}\right.$$

§ 1125. *Oxyde de chlore et de plomb* $= O\left\{\begin{matrix}Cl\\Pb\end{matrix}\right.$.

On l'obtient par double décomposition de l'oxyde de chlore et de calcium avec l'oxyde de nitryle et de plomb; il reste en solution, il est très-peu stable, il se décompose en oxyde de plombyle qui se précipite et chlore libre.

§ 1126. *Oxyde de sulfuryle et de plomb* $= O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Pb^2\end{matrix}\right.$.

On prépare ce sel par double décomposition, en versant de l'oxyde de sulfuryle ou un sel de sulfuryle soluble dans un sel de plomb. Il se produit un précipité blanc, très-peu soluble dans l'eau. Il se dissout cependant en quantité assez notable dans les liqueurs acides; l'oxyde de sulfuryle le dissout en quantité d'autant plus forte qu'il est plus concentré :

L'oxyde de sulfuryle d'une densité de	1,724	en dissout	1/450.
» » »	1,791	»	1/86.
» » »	1,885	»	1/46.

L'eau le précipite de cette dissolution. L'oxyde de nitryle en dissout à froid 1/172. Le chlorure d'hydrogène le décompose surtout à chaud, il se dépose des lamelles de chlorure de plomb; mais si l'on ajoute de l'eau, le sel de sulfuryle se reproduit.

L'oxyde de sulfuryle et de plomb n'est pas décomposé par la chaleur seule. Le charbon le décompose en donnant des produits différents suivant la température et la proportion de charbon. Si l'on chauffe brusquement et si le charbon est en excès, on obtient du sulfure de plomb $S\left\{\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right.$ (§ 786); si, au contraire, l'on chauffe graduellement, il se dégage beaucoup d'anhydride de bisulfuryle et il se forme un sous-sulfure $S\left\{\begin{matrix}Pb^2\\Pb^2\end{matrix}\right.$. Si l'on ne met que la quantité de charbon strictement nécessaire pour transformer l'oxyde de sulfuryle en anhydride de bisulfuryle et pour réduire l'oxyde de plomb, ou obtient du plomb métallique; et si l'on ne place que la moitié de cette quantité de charbon, on obtient de l'oxyde de plomb.

Le fer et le zinc décomposent l'oxyde de sulfuryle et de plomb, on obtient un sel de ces métaux et le plomb est réduit.

Les sels de carbonyle alcalins le transforment en oxyde de carbonyle et de plomb, par voie sèche et par voie humide. Si l'on chauffe un mélange

d'oxyde do sulfuryle et de plomb et de sulfure de plomb, on obtient des produits différents suivant les proportions employées. Avec une molécule de chaeun on obtient :

$$O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Pb^2\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right. = 2O,SO + 2\,Pb,Pb$$

Avec une quantité de sel de sulfuryle double, il so produit :

$$2\,O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Pb^2\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right. = 3\,O,SO + \frac{2\,O\left\{\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right.}{Pb,Pb}$$

L'oxyde de sulfuryle et de plomb est décomposé, en présence de l'eau, par certaines matières organiques, et il se produit du sulfure de plomb.

On trouve ce sel dans la nature, mais c'est un minéral rare.

§ 1127. *Oxy-sulfure de sulfuryle et de plomb* $= \begin{matrix}O\\S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO^2\\Pb^2\end{matrix}\right.$.

On l'obtient en précipitant un sel de plomb par un sel d'oxy-sulfure de sulfuryle alcalin; c'est un précipité blanc soluble dans 32 parties d'eau.

§ 1128. *Oxyde de dithionyle et de plomb* $= O^2\left\{\begin{matrix}S^2O^4\\Pb^2\end{matrix}\right.$.

On l'obtient on dissolvant le sel de carbonyle dans l'oxydo de dithionyle et évaporant, le sel cristallise.

§ 1129. *Oxyde de carbonyle et de plomb* $= O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Pb^2\end{matrix}\right.$.

Il constitue un minérai do plomb connu sous les noms de *plomb carbonaté*, *céruse*. On lo trouve cristallisé en prisme rhombique, sa cassure est conchoïdale, son éclat adamantin, il est transparent quand il est pur; sa densité est de 6, 7. On le rencontre dans les filons métallifères souvent en masse compacte, terreuse ou grenue d'un blanc plus ou moins jaunâtre; on le trouve aussi en petites tables rectangulaires cristallines; enfin, sous la forme do prisme hexagonal.

On prépare ce sel dans les laboratoires, par double décomposition d'un sel de plomb soluble avec un sel do carbonyle alcalin, il se précipite en poudro blanche, insolublo dans l'eau. La calcination lui enlève l'anhydrido do carbonyle. Si on le fait bouillir avec une dissolution de potasse ou de soude, il so dépose des petits cristaux rouges cubiques d'oxyde de plomb (Calvert).

On omploie en peinture l'oxyde de carbonyle et de plomb artificiel, il est connu dans le commerce sous les noms de *céruse, blanc de plomb.*

On le préparo en grand en décomposant, par l'anhydride de carbonyle, l'oxyde d'acétyle et do plomb basique. On prépare ce dernier en faisant agir des vapeurs de vinaigro (oxyde d'acétyle) sur des lames de plomb.

La céruse du commerce est souvent falsifiée par de l'oxyde de sulfuryle et de plomb, ou par des sels de carbonyle de calcium ou de baryum. On reconnait le premier en attaquant la céruse par l'oxyde de nitryle, qui dissout

les sels de carbonyle et laisse le sel de sulfuryle indissous. On fait passer dans la liqueur un courant de sulfure d'hydrogène qui précipite le plomb seul, on filtre et on recherche dans la liqueur la présence de la chaux ou de la baryte.

§ 1130. *Oxyde de chrômyle et de plomb* $= O^2\left\{\begin{matrix} Cr^2O^2 \\ Pb^2 \end{matrix}\right.$.

Ce sel est employé en peinture, il est connu dans le commerce sous le nom de *jaune de chrôme*. On le prépare en versant une dissolution d'oxyde d'acétyle et de plomb neutre dans une dissolution d'oxyde de chrômyle et de potassium neutre; le précipité est jaune et il est plus ou moins foncé suivant que les liqueurs employées sont plus ou moins neutres. L'oxyde de chrômyle et de plomb est sensiblement soluble dans les acides, il se dissout dans la potasse caustique. On le rencontre dans la nature, les minéralogistes le nomment *plomb rouge*, il est cristallisé en prismes d'une belle couleur rouge qui donnent une poussière jaune.

On connait un sel de chrômyle basique aussi employé en peinture et qui a pour formule :

$$O^3\left\{\begin{matrix} Cr^2O^2 \\ Pb^4 \end{matrix}\right.$$

Pour le préparer on fond du nitre dans un creuset à la chaleur rouge sombre, et on y projette par petites portions de l'oxyde de chrômyle et de plomb neutre. La masse devient noire, et on arrête l'opération avant que tout le nitre soit décomposé; on décante le liquide et le sel de chrômyle basique reste dans le creuset en cristaux rouges; on les lave avec de l'eau qui dissout le nitre et le sel de chrômyle neutre qu'ils contiennent. Ce sel possède une belle couleur rouge.

§ 1131. *Oxyde de vanadyle et de plomb* $= O^2\left\{\begin{matrix} Vd^2O^2 \\ Pb^2 \end{matrix}\right.$.

On l'obtient par double décomposition d'un sel de plomb avec un sel de vanadyle neutre alcalin, il se précipite en jaune pâle; si l'on emploie un sel de vanadyle acide, on obtient un sel acide $O^2\left\{\begin{matrix} Vd^2O^2 \\ Pb \\ H \end{matrix}\right.$.

On trouve dans la nature un minéral dont la formule est représentée par :

$$\begin{matrix} O^7 \\ Cl^2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} (Vd^2O^2)^2 \\ Pb^{10} \\ Pb^2 \end{matrix}\right.$$

C'est donc un oxy-chlorure de vanadyle et de plomb; il se rencontre en petits cristaux blancs; il donne avec la soude un composé soluble qui est un sel de vanadyle alcalin.

§ 1132. *Oxyde de molybdyle et de plomb* $= O^2\left\{\begin{matrix} Mo^2O^2 \\ Pb^2 \end{matrix}\right.$.

On trouve ce composé dans la nature, les minéralogistes l'appellent

Digitized by Google

mélinose, elle cristallise en prisme à base carrée, son éclat est adamantin prononcé, sa couleur est jaune de cire; on la trouve dans les mines du Bleyberg.

§ 1133. *Oxydes de plombyle et de plomb.* — Ces composés sont connus dans le commerce sous le nom de *minium*. On prépare ce composé dans les arts en chauffant le massicot (anhydride de plomb) au contact de l'air.

On se sert pour cette fabrication d'un four à réverbère à deux soles étagées. Sur la sole inférieure, où regne la plus haute température, on place du plomb tres-pur pour l'oxyder et le transformer en massicot; il faut avoir soin de ne pas chauffer jusqu'à la fusion de l'oxyde de plomb, parce que la litharge que l'on obtiendrait se transforme difficilement en minium. Le massicot obtenu est ensuite chargé sur la sole supérieure où il se suroxyde et se transforme en minium.

La composition du minium varie avec le temps plus ou moins prolongé du grillage; si l'on a grillé le massicot jusqu'à saturation, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il n'augmente plus de poids, le minium obtenu a pour formule:

$$O^3\left\{\begin{matrix}Pb^2O\\Pb^4\end{matrix}\right.$$

C'est donc un sel basique. On rencontre, dans les fentes du four, des cristaux dont la formule correspond à

$$O^4\left\{\begin{matrix}Pb^2O\\Pb^6\end{matrix}\right.$$

Lorsqu'on traite le minium par l'oxyde de nitryle, il se décompose, l'oxyde de plomb est dissous, tandis que l'anhydride de plombyle se précipite; ce fait prouve évidemment que le minium n'est pas un oxyde particulier du plomb, mais un composé d'oxyde de plomb et d'anhydride de plombyle.

La couleur do minium est d'un rouge orangé. On l'obtient également en remplaçant le massicot par la céruse, mais alors le minium obtenu est plus pâle et a reçu le nom de *mine orange*.

Le minium est employé en peinture et pour faire les joints des tuyaux à vapeur.

M. Fremy a préparé du minium par voie humide, en dissolvant de la litharge dans une dissolution concentrée de potasse, et versant dans la liqueur un sel de plombyle alcalin Le précipité jaune obtenu, étant désséché à une basse température, donne du minium d'un tres-beau rouge.

§ 1134. *Oxydes de phosphoryle et de plomb.*

1°. On prépare le sel acide $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Pb^2\\H\end{matrix}\right.$, en versant goutte à goutte le sel de phosphoryle et de sodium correspondant dans une dissolution d'un sel de plomb; le précipité est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et les alcalis. Il se fond au chalumeau et se prend par le refroidissement

Digitized by Google

en un globule jaune qui est un cristal dodécaédrique dont les faces cristallines sont bien marquées.

2°. Si l'on emploie le sel de sodium neutre $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Na^3\end{matrix}\right.$, ou si l'on traite le sel acide précédent par l'ammoniaque, on obtient le sel neutre $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Pb^3\end{matrix}\right.$. Il est blanc, insoluble dans l'eau. Au chalumeau, sur le charbon, il est décomposé, il perd une partie de l'oxyde qui est réduit, et le sel acide restant donne la perle incolore dodécaédrique.

§ 1135. Lorsqu'on verse, dans un sel de plomb, une dissolution aqueuse de chlorure de phosphoricum (Cl^3,Ph) saturée par de l'ammoniaque, on obtient un précipité volumineux qui est un oxy-chlorure de phosphoricum et de plomb $\begin{matrix}O^5\\Cl^2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Ph^2\\Pb^4\\Pb^2\end{matrix}\right.$.

Si on le traite par l'eau bouillante, celle-ci dissout le chlorure et il reste le sel de phosphoricum $O^3\left\{\begin{matrix}Ph\\Pb^2\\H\end{matrix}\right.$.

§ 1136. *Oxyde d'arsényle et de plomb* $= O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\Pb^2\\H\end{matrix}\right.$.

On l'obtient par double décomposition ; il est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides. En le traitant par l'ammoniaque, il reste le sel neutre $O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\Pb^3\end{matrix}\right.$ en poudre blanche.

§ 1137. *Oxydes d'arsénicum et de plomb.* — Par double décomposition de l'oxyde d'acétyle et de plomb neutre avec un sel d'arsénicum alcalin, on obtient le sel acide $O^3\left\{\begin{matrix}As\\Pb\\H^2\end{matrix}\right.$; si l'on emploie le sel d'acétyle basique on obtient l'autre sel acide $O^3\left\{\begin{matrix}As\\Pb^2\\H\end{matrix}\right.$; ils sont tous deux blancs, pulvérulents, fusibles.

§ 1138. *Oxydes de silicium et de plomb.* — La silice et l'oxyde de plomb se combinent en toutes proportions par la fusion, et il donnent des verres d'une teinte jaune plus ou moins foncée suivant la quantité d'oxyde de plomb qu'ils contiennent. Ces sels entrent dans la composition du cristal et du flint-glass (§ 953).

E. — SÉRIE CUIVRIQUE.

§ 1139. Nous subdivisons la série cuivrique en trois groupes :

1°. — Le *groupe cuivrique.*

2°. — Le *groupe mercurique.*

3°. — Le *groupe argentique.*

Digitized by Google

1°. — GROUPE CUIVRIQUE.

§ 1140. Nous rangeons dans ce groupe deux genres de sels :
a — Les *sels de cuprosum*.
b. — Les *sels de cupricum*.

a. — SELS DE CUPROSUM.

§ 1141. Les sels de cuprosum s'obtiennent en remplaçant l'hydrogène basique des oxydes négatifs par le radical *cuprosum* (Cu^2 équivalent de H). Ils sont très-peu stables et se transforment facilement en sels de cupricum en absorbant de l'oxygène ou en abandonnant du cuivre. Ces sels sont incolores ou jaunâtres.

La *potasse* produit, dans la solution des sels de cuprosum, un précipité jaune d'oxyde de cuprosum hydraté $(O\left\{\begin{matrix}Cu^2\\H\end{matrix}\right.)$, insoluble dans un excès de réactif, qui bleuit au contact de l'air en se transformant en oxyde de cupricum hydraté.

L'*ammoniaque* donne le même précipité, mais soluble dans un excès de précipitant, en donnant une liqueur incolore si l'on opère à l'abri de l'air et qui bleuit au contact de l'air.

L'oxyde de carbonyle et de potassium donne un précipité jaune d'oxyde de carbonyle et de cuprosum $(O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Cu^4\end{matrix}\right.)$.

Le *sulfure d'hydrogène* et le *sulfure d'ammonium hydraté* produisent un précipité brun de sulfure de cuprosum $(S\left\{\begin{matrix}Cu^2\\Cu^2\end{matrix}\right.)$ insoluble dans les sulfures alcalins.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* donne un précipité blanc qui brunit à l'air.

Le *fer* et le *zinc* en précipitent du cuivre métallique.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE CUPROSUM.

§ 1142. L'oxyde de cuprosum est une base faible qui, en présence de la plupart des oxydes négatifs, absorbe de l'oxygène ou abandonne du cuivre et le sel obtenu est un sel de cupricum ; aussi le nombre de sels de cuprosum est-il très-restreint.

§ 1143. *Oxyde de sulfuryle et de cuprosum* $= O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Cu^4\end{matrix}\right.$.

Lorsqu'on dissout le cuivre dans l'oxyde de sulfuryle concentré, il reste indissous une poudre noire qui paraît être de l'oxyde de sulfuryle et de cuprosum ; il se décompose facilement en cuivre et sel de cupricum ; l'oxyde de sulfuryle et de cupricum du commerce en contient une petite quantité.

§ 1144. *Oxyde de bisulfuryle et de cuprosum* $= O^2\left\{\begin{matrix}SO\\Cu^4\end{matrix}\right.$

On le prépare on précipitant l'oxyde de sulfuryle ot do cupricum par l'oxyde de bisulfuryle et de sodium et faisant bouillir; le précipité est orangé, par l'ébullition il so change on une poudre cristalline rouge.

§ 1145. *Oxyde de carbonyle et de cuprosum* $= O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Cu^4\end{matrix}\right.$

Lorsqu'on verse goutte à goutte, une dissolution de chlorure de cuprosum dans le chlorure d'hydrogène, dans une dissolution d'un sel de carbonyle alcalin, il se produit un précipité jaune que l'on doit déssécher dans lo vide parce qu'il s'oxyde à l'air. et qui parait être le sel de carbonyle de cuprosum.

§ 1146. *Oxyde de silicium et de cuprosum.*— L'anhydride de cuprosum se combine par voie sèche à la silice pour former un sel de silicium d'un beau rouge do sang qui est employé pour fabriquer les vitros rouges ; l'anhydride de cuprosum se fond dans les sels de silicium et les sels do bore et leur communique cette couleur rouge.

b. — SELS DE CUPRICUM.

§ 1147. Ces sels sont formés en remplaçant l'hydrogène basique des oxydes négatifs par le radical *cupricum* (Cu équivalent de H). Les sels de cupricum sont incolores lorsqu'ils sont anhydres, les sels hydratés sont bleus ou verts, les sels acides sont toujours verts, les sels basiques sont verts ou bruns. Ces sels sont très-vénéneux, leur meilleur antidote est la limaille de cuivre qui précipite le cuivre. Presque tous les sels neutres sont solubles dans l'eau ; tous, à l'exception du sel de sulfuryle, qui exige une température plus élevée, sont décomposés à une chaleur rouge faible.

Au *chalumeau* sur le charbon avec l'oxyde de carbonyle et de sodium dans la flamme intérieure, les sels de cupricum donnent des grains brillants de cuivre métallique, que l'on peut reconnaître en détachant la masse du charbon et en la broyant avec un peu d'eau. Avec le borax et le sel de phosphore dans la flamme extérieure, ils donnent une perle verte ; et avec le borax dans la flamme intérieure, ils donnent une perle rouge, surtout si l'on ajoute un peu d'étain métallique.

La *potasse* produit, dans les sels de cupricum, un précipité bleu clair d'oxyde de cupricum hydraté $O\left\{\begin{matrix}Cu\\H\end{matrix}\right.$ insoluble dans un excès de précipitant, qui devient noir par l'ébullition en se transformant en oxyde anhydre $O\left\{\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix}\right.$. Si l'on fait bouillir le sel avec une quantité de potasse insuffisante pour le précipiter complètement, il se forme un précipité bleu-verdâtre. Les matières organiques et surtout l'acide tartrique empêchent cette précipitation par la potasse et la liqueur devient bleue.

Digitized by Google

L'*ammoniaque* forme un précipité verdâtre soluble dans un excès de réactif en donnant une liqueur d'un beau bleu appelée *eau céleste*, qu'un excès de potasse précipite après quelque temps.

L'oxyde de carbonyle et de potassium donne, dans la solution des sels de cupricum, un précipité bleu-verdâtre d'oxydo de carbonyle et de cupricum basique $O^3\left\{\begin{matrix}CO\\2\,Cu^2\end{matrix}\right.$ insoluble dans un excès de précipitant et qui devient noir par l'ébullition.

L'*oxyde de carbonyle et d'ammonium* y forme le même précipité soluble dans un excès d'ammoniaque avec une belle couleur bleue.

Le *sulfure d'hydrogène* et le *sulfure d'ammonium hydraté* produisent, même dans les liqueurs acides, un précipité noir de sulfure de cupricum $S\left\{\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix}\right.$ insoluble dans les sulfures alcalins et l'ammoniaque, un peu soluble dans le sulfure d'ammonium hydraté et entièrement soluble dans le cyanure de potassium. Lorsque la liqueur renferme un excès d'acide concentré, elle n'est précipitée par le sulfure d hydrogène qu'après avoir été étendue d'eau. Ce précipité est décomposé et dissous par l'oxyde de nitryle bouillant.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* produit, dans la solution des sels de cupricum, un précipité brun-jaunâtre de cyanure de ferrosum et de cupricum $Cy^3\left\{\begin{matrix}Fe^2\\4\,Cu\end{matrix}\right.$, insoluble dans les acides étendus, décomposés par la potasse. Ce précipité caractéristique se produit mieux dans les liqueurs très-étendues.

Le *cyanure de ferricum et de potassium* y donne un précipité jaune-verdâtre.

L'*oxyde de chrômyle et de potassium* donne un précipité rouge-brun d'oxyde de chrômyle et de cupricum $O^2\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\Cu^2\end{matrix}\right.$.

L'*oxyde d'oxalyle* forme un précipité blanc-verdâtre d'oxyde d'oxalyle et de cupricum $O^2\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\Cu^2\end{matrix}\right.$

Une *lame de fer* précipite le cuivre en rouge sur le fer.

Le *zinc* précipite aussi le cuivre sous forme d'un enduit noir.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE CUPRICUM.

§ 1148. *Oxyde de nitryle et de cupricum* $= O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Cu\end{matrix}\right.$.

On le prépare en dissolvant du cuivre dans de l'oxyde de nitryle; on obtient une liqueur bleue qui, soumise à l'évaporation, donne de beaux

cristaux bleus qui contiennent 2 à 3 molécules d'eau de cristallisation suivant la température à laquelle s'est opérée la cristallisation. Ce sel n'est pas connu anhydre. Lorsqu'on le soumet à une chaleur modérée, il perd une partie de son acide pour donner un sel basique vert qui a pour formule $O^3\begin{cases}(AzO^2)^2\\Cu^4\end{cases}$, et qui, d'après Gerhardt, contient 3 molécules d'eau de cristallisation. Si la température est plus élevée, au rouge sombre, le sel est décomposé complètement et il reste de l'anhydride de cupricum pour résidu.

Lorsqu'on met le sel basique pendant quelques minutes en digestion avec de l'ammoniaque, il est décomposé en sel neutre et oxyde de nitryle et d'ammonium et il se précipite de l'oxyde de cupricum $O\begin{cases}Cu\\H\end{cases}$ bleu qui retient des traces d'ammoniaque, mais qu'il perd à une température de 130° en devenant vert.

Si l'on fait passer un courant d'ammoniaque dans une dissolution concentrée d'oxyde de nitryle et de cupricum, on obtient, par l'évaporation et le refroidissement, des cristaux bleus qui, d'après Kane, ont pour formule :

$$O\begin{cases}AzO^2\\Cu\end{cases} + 2\,Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} = \begin{matrix}O\\Az\end{matrix}\begin{cases}AzO^2\\AzH^4\\Cu\\H^2\end{cases}$$

Ce serait donc une combinaison d'oxyde de nitryle et d'ammonium et d'azoture de cupricum.

§ 1149. *Oxyde de sulfuryle et de cupricum* $= O^2\begin{cases}SO^2\\Cu^2\end{cases}$.

Ce sel est connu dans le commerce sous le nom de *vitriol bleu, couperose bleue*. On l'obtient à l'état de pureté en attaquant le cuivre par de l'oxyde de sulfuryle étendu de la moitié de son poids d'eau, il se dégage de l'anhydride de bisulfuryle (§ 393), on évapore à sec, le résidu renferme un sel de ferricum provenant du cuivre employé, on ajoute quelques gouttes d'oxyde de nitryle pour peroxyder le fer, on reprend par l'eau qui laisse la plus grande partie du fer à l'état de sel de ferricum basique insoluble. On fait bouillir la liqueur avec un peu d'oxyde de cupricum ou d'oxyde de carbonyle et de cupricum qui précipite le reste du fer. On fait alors cristalliser et on obtient des cristaux bleus qui ont pour formule :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\Cu^2\end{cases} + 5\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Ce sel est soluble dans 4 parties d'eau froide et 2 parties d'eau bouillante. sa densité est de 2,19; il est efflorescent. A une température de 100° il perd 4 molécules d'eau, vers 200° il se transforme en une masse blanche qui est le sel anhydre et qui redevient bleue par l'eau; à une température plus élevée il se décompose, il se dégage de l'anhydride de bisulfuryle et de l'oxygène et il reste de l'oxyde de cupricum.

Digitized by Google

On connait 3 sels basiques :

Le premier a pour formule $O^4\begin{cases}SO^2\\Cu^6\end{cases} + 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$; c'est un précipité vert salo que l'on obtient en faisant bouillir le sel neutre en léger excès avec de l'oxyde de cupricum ; ou bien en traitant une dissolution du sel neutre par de la potasso en quantité insuffisante pour le décomposer :

$$5\,O^2\begin{cases}SO^2\\Cu^2\end{cases} + 2\,O\begin{cases}K\\K\end{cases} = O^4\begin{cases}SO^2\\Cu^6\end{cases} + 2\,O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases}$$

Lo second a pour formule $O^5\begin{cases}SO^2\\Cu^8\end{cases} + 4\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$; on le prépare en mêlant à froid une dissolution du sel neutro avec do l'oxyde de cupricum lavé, ou bien en faisant bouillir pendant longtemps le sel doublo do cupricum et d'ammonium. A 215° il perd une moléculo d'eau.

Lo troisième est réprésenté par $O^6\begin{cases}SO^2\\Cu^{10}\end{cases} + 5\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$; on l'obtient en précipitant le sel neutre par un léger excès de potasse en présence d'une grando quantité d'eau (Smith).

L'oxyde de sulfuryle et de cupricum forme, avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des sels doubles cristallisables dont les formules sont représentées par :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\Cu\\K\end{cases} - O^2\begin{cases}SO^2\\Cu\\Na\end{cases} - O^2\begin{cases}SO^2\\Cu\\AzH^4\end{cases}$$

Lorsqu'on mêle une dissolution d'oxyde de sulfuryle et de cupricum avec une dissolution d'oxyde de sulfuryle ot do ferrosum, on obtient, par l'évaporation et le refroidissement, des cristaux qui renferment les deux sels en proportions différentes suivant les quantités des sels qui se trouvent en dissolution.

Il forme aussi des sels doubles avec les sels de sulfurylo de magnésium, de nickel, de cobalt, de zinc, etc.

Lorsqu'on dissout de l'oxyde de sulfuryle et de cupricum à chaud dans de l'ammoniaque, il se dépose, par le refroidissement, des cristaux d'un beau bleu foncé dont la composition est représentée par :

$$\begin{matrix}O^2\\Az^2\end{matrix}\begin{cases}SO^2\\(AzH^4)^2\\Cu^2\\H^2\\H^2\end{cases} + O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Si l'on emploie le gaz ammoniaque sec, le sel obtenu a la composition :

$$\begin{matrix}O^2\\Az^3\end{matrix}\begin{cases}SO^2\\(AzH^4)^2\\Cu^2\\H^7\end{cases}$$

Ce sont des combinaisons de sel de sulfuryle et d'azoture de cupricum.

Digitized by Google

L'oxyde de sulfuryle et de cupricum est employé en teinture. On le prépare en grand par deux procédés :

1°. En grillant les sulfures de cuivre naturels, en arrosant d'eau la matière grillée et faisant cristalliser, alors il est mélangé de beaucoup d'oxyde de sulfuryle et de ferrosum.

2°. En utilisant les feuilles de cuivre provenant du doublage des navires mis hors de service. On les chauffe au rouge sombre dans un four à réverbère, on y projette du soufre et on ferme toutes les ouvertures du four, les feuilles se recouvrent de sulfure de cuprosum; on les grille en laissant entrer l'air dans le four, une partie du soufre se dégage à l'état d'anhydride de bisulfuryle et le reste donne de l'oxyde de sulfuryle et de cupricum basique. On place ces feuilles dans de grandes chaudières remplies d'eau à laquelle on a ajouté de l'oxyde de sulfuryle, le sel de sulfuryle basique se dissout à l'état de sel neutre, on évapore et on fait cristalliser. On répète cette opération sur les feuilles de cuivre jusqu'à ce qu'elles aient disparu.

§ 1150. *Oxyde de dithionyle et de cupricum* $= O^2\begin{cases}S^2O^4\\Cu^2\end{cases}$.

On l'obtient par double décomposition de l'oxyde de sulfuryle et de cupricum et de l'oxyde de dithionyle et de baryum. Par l'évaporation, on obtient des petits cristaux très-solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. En saturant sa dissolution par l'ammoniaque, il se dépose un sel double bleu de cupricum et d'ammonium.

§ 1151. *Oxyde de carbonyle et de cupricum* $= O^2\begin{cases}CO\\Cu^2\end{cases}$

On n'a pu obtenir le sel neutre artificiellement, quand on précipite un sel de cupricum par un sel de carbonyle alcalin, on obtient un sel basique. On le rencontre dans la nature, il constitue un minéral très-rare, d'un brun-noirâtre, terreux, appelé *mysorine*.

Lorsqu'on verse un sel de carbonyle alcalin dans un sel de cupricum, en chauffant légèrement il se précipite des petits cristaux verts qui, lavés à l'eau bouillante et séchés, présentent la composition $O^3\begin{cases}CO\\Cu^4\end{cases} + O\begin{cases}H\\H\end{cases}$. On rencontre ce sel basique dans la nature; il constitue le minérai de cuivre appelé *malachite*. La malachite cristallise en prisme klinorhombique; elle est rarement cristallisée, le plus souvent elle se présente sous la forme de petites aiguilles, son éclat est nacré, sa couleur d'un beau vert-émérande, sa densité de 3,50. Elle perd jusqu'à 9 pour 100 d'eau par la calcination. Les gisements les plus considérés de ce minérai sont en Sibérie, dans les monts Ourals; on en fait des objets d'ornements.

On rencontre encore dans la nature un autre sel basique dont la formule est représentée par $O^4\begin{cases}CO\\Cu^6\end{cases} + O\begin{cases}H\\H\end{cases}$; les minéralogistes le nomment *azurite*; elle cristallise en prisme klonorhombique; elle est d'une belle couleur bleue, son éclat est vitreux passant au noir, sa densité de 3,8.

Chauffée au chalumeau, elle se fond, se rembrunit et se réduit en cuivre métallique. On rencontre ce minérai dans les gites métallifères cuivreux de Chossy près de Lyon; elle est fort rare en Belgique. On l'emploie en poudre fine dans les fabriques de papiers peints, elle est connue dans le commerce sous les noms de *bleu minéral, bleu de montagne* ou de *cendres bleues naturelles.*

L'oxyde de carbonyle et de cupricum se dissout, à l'aide d'une douce chaleur, dans les sels de carbonyle alcalins; et la liqueur donne, par l'évaporation spontanée, des cristaux bleus de sels doubles qui ont pour formules :

$$O^2\begin{cases}CO\\Cu\\K\end{cases} - O^2\begin{cases}CO\\Cu\\Na\end{cases}$$

Lorsqu'on le dissont dans l'oxyde de carbonyle et d'ammonium, et lorsqu'on y ajoute une certaine quantité d'alcool, il se dépose, après quelque temps, des aiguilles d'un bleu intense qui, d'après Favre, ont pour composition :

$$O^4\begin{cases}CO\\Cu^2\end{cases} + 2\,AzH^3 = \begin{matrix}O^2\\Az\end{matrix}\begin{cases}CO\\Cu\\AzH^4\\Cu\\H^2\end{cases}$$

L'eau le décompose en oxyde de carbonyle et d'ammonium et sel de cupricum basique $O^3\begin{cases}CO\\Cu^4\end{cases}$. Si l'on étend de beaucoup d'eau la liqueur de laquelle on a séparé ce dernier, on obtient un sel bleu qui, désséché entre 50° et 60°, a pour composition $O^4\begin{cases}CO\\Cu^6\end{cases} + 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$. A 220° il devient vert et alors sa formule devient $O^4\begin{cases}CO\\Cu^6\end{cases} + 2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$.

§ 1152. *Oxyde de chrômyle et de cupricum* $= O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\Cu^2\end{cases}$.

On l'obtient par double décomposition, c'est un précipité d'un vert-jaunâtre. On rencontre dans la nature un minéral appelé *vauquelinite*, c'est un sel double de cupricum et de plomb dont la formule est représentée par :

$$O^4\begin{cases}Cr^2O^2\\Cu^3\\Pb^3\end{cases}$$

Il est d'un vert plus ou moins foncé, tantôt à l'état terreux et tantôt en petits cristaux.

§ 1153. *Oxydes de phosphoryle et de cupricum.* — Quand on verse un sel de phosphoryle alcalin dans un sel de cupricum soluble, on obtient un précipité vert insoluble, qui devient brun par la calcination en perdant

Digitized by Google

son eau de cristallisation, c'est le sel de phosphoryle acide $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Cu^2\\H\end{matrix}\right.$; il est soluble dans un excès d'oxyde de phosphoryle.

On trouve dans la nature un sel de phosphoryle basique dont la formule est $O^7\left\{\begin{matrix}(PhO)^2\\Cu^8\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$. Les minéralogistes le nomment *aphérèse* ; il cristallise en prisme rhombique, son éclat est gras, sa couleur verte, sa densité 3,8; il perd 7 pour 100 d'eau par la calcination.

§ 1154. *Oxyde de phosphoricum et de cupricum* = $O^3\left\{\begin{matrix}Ph\\Cu^2\\H\end{matrix}\right.$.

C'est un précipité bleu, qui est décomposé par la chaleur avec dégagement d'hydrogène et il reste un sel de phosphoryle mêlé de cuivre métallique.

§ 1155. *Oxyde d'arsényle et de cupricum* = $O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\Cu^2\\H\end{matrix}\right.$

C'est un précipité vert que l'on obtient en versant un sel d'arsényle alcalin dans un sel de cupricum.

On rencontre dans la nature plusieurs combinaisons d'oxyde d'arsényle et d'oxyde de cupricum :

1°. L'*euchroïte* $O^7\left\{\begin{matrix}(AsO)^2\\Cu^8\end{matrix}\right. + 4\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$ qui est d'un beau vert.

2°. L'*olivenite* $O^7\left\{\begin{matrix}(AsO)^2\\Cu^8\end{matrix}\right.$ qui est d'un gris-verdâtre sale.

3°. L'*écume de cuivre* $O^4\left\{\begin{matrix}AsO\\Cu^5\end{matrix}\right. + 5\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$ qui possède une belle couleur verte et une texture feuilletée.

§ 1156. *Oxyde d'arsénicum et de cupricum.* — Ce composé est employé dans la peinture à l'eau et à l'huile, il est connu dans le commerce sous le nom de *vert de Scheele.*

On l'obtient en dissolvant 3 kilog. d'oxyde de carbonyle et de sodium et 1 kil. d'anhydride d'arsénicum dans 14 litres d'eau; on fait bouillir et on y ajoute par petites portions une dissolution de 3 kil. d'oxyde de sulfuryle et de cupricum dans 40 litres d'eau. On agite et il se produit un précipité vert qu'on lave à l'eau chaude et que l'on sèche à une douce chaleur. Sa composition est exprimée par la formule $O^3\left\{\begin{matrix}As\\Cu^3\end{matrix}\right.$.

On connait aussi dans le commerce un autre composé vert, connu sous le nom de *vert de schweinfurth.* On le prépare en versant une dissolution de 10 parties d'oxyde d'acétyle et de cupricum basique (vert-de-gris) dans une dissolution bouillante de 8 à 9 parties d'anhydride d'arsénicum dans 100 parties d'eau, on fait bouillir jusqu'à décoloration de la liqueur. Le précipité vert obtenu est un sel double de cupricum à radicaux arsénicum et acétyle, sa formule est représentée par

Digitized by Google

$$O^7\left\{\begin{matrix}As^2\\(C^2H^3O)^2\\Cu^6\end{matrix}\right.$$

§ 1157. *Oxyde de bore et de cupricum* $= O^6\left\{\begin{matrix}Bo^2\\Cu\\H^3\end{matrix}\right.$.

C'est une poudre d'un vert sale qu'on obtient en précipitant un sel de cupricum par le borax ; elle est soluble dans les acides.

§ 1158. *Oxydes de silicium et de cupricum.* — On connaît un grand nombre de combinaisons d'oxyde de silicium et d'oxyde de cupricum, ce sont des masses vitreuses vertes que l'on obtient en fondant ensemble ces deux composés en différentes proportions.

On trouve dans la nature un sel de silicium acide cristallisé dont la formule est représentée par $O^6\left\{\begin{matrix}Si^2\\Cu^3\\H^3\end{matrix}\right.$; les minéralogistes le nomment *dioptase*.

Sa forme primitive est un prisme hexagonal régulier terminé par des faces de rhomboëdre ; sa couleur est d'un vert-émeraude ; elle se dissout dans les acides en une gelée.

2°. — GROUPE MERCURIQUE.

§ 1159. Le groupe mercurique comprend deux genres de sels :

a. — Les *sels de mercurosum.*

b. — Les *sels de mercuricum.*

a. — SELS DE MERCUROSUM.

§ 1160. Les sels de mercurosum s'obtiennent en remplaçant l'hydrogène basique des oxydes négatifs par le radical mercurosum (Hg^2 équivalent de H).

Les sels de mercurosum sont incolores lorsqu'ils sont neutres, les sels basiques sont jaunes. Ils sont volatils à la chaleur rouge. Quelques-uns sont décomposés par l'eau en sel acide soluble et sel basique insoluble.

La *potasse*, la *soude* et l'*ammoniaque* produisent, dans la solution des sels de mercurosum, un précipité noir d'oxyde de mercurosum $O\left\{\begin{matrix}Hg^2\\Hg^2\end{matrix}\right.$ insoluble dans un excès de réactif.

L'oxyde de carbonyle et de potassium donne un précipité jaune sale d'oxyde de carbonyle et de mercurosum $O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Hg^4\end{matrix}\right.$ qui se transforme en oxyde de mercurosum noir par l'ébullition.

L'*oxyde de carbonyle et d'ammonium* donne un précipité gris qui devient noir par un excès de précipitant.

Digitized by Google

Le *sulfure d'hydrogène* et le *sulfure d'ammonium hydraté* produit, même dans les liqueurs acides, un précipité noir de sulfure de mercurosum $S\left\{\begin{matrix}Hg^2\\Hg^2\end{matrix}\right.$ insoluble dans les sulfures alcalins, soluble dans la potasse avec précipité de mercure. L'oxyde de nitryle ne l'attaque guère, mais l'eau régale le dissout.

L'oxyde de phosphoryle et de sodium donne un précipité blanc de sel de phosphoryle.

L'oxyde de chrômyle et de potassium y forme un précipité rouge d'oxyde de chrômyle et de mercurosum $O^2\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\Hg^4\end{matrix}\right.$.

Le *chlorure d'hydrogène* et les *chlorures solubles* produisent, dans les sels de mercurosum, un précipité blanc de chlorure de mercurosum Cl,Hg^2 insoluble dans les acides, qui noircit par la potasse et l'ammoniaque en se transformant en oxyde de mercuricum; il se dissout aussi dans le chlore et l'oxyde de nitryle en devenant chlorure de mercuricum Cl,Hg soluble à chaud et insoluble à froid; dans cette réaction, le chlorure d'hydrogène forme du chlorure de mercuricum soluble et du mercure, l'oxyde de nitryle produit du chlorure de mercuricum et de l'oxyde de nitryle et de mercuricum. L'eau régale et l'eau chlorée dissolvent également ce précipité.

Le *chlorure d'étain* donne un précipité gris de mercure.

L'iodure de potassium y forme un précipité jaune-verdâtre d'iodure de mercurosum Io,Hg^2 qui devient noir par un excès de réactif et se dissout ensuite.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* produit un précipité blanc.

Le *cyanure de ferricum et de potassium* les précipite en rouge brun, mais à la longue le précipité devient blanc.

Une *lame de cuivre* produit, dans ce genre de sels, un précipité blanc de mercure sur le cuivre, qui disparaît par la chaleur.

Une *lame de zinc* y forme un précipité gris d'amalgame de zinc.

Le *tannin* donne un précipité jaune.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE MERCUROSUM.

§ 1161. *Oxyde de nitryle et de mercurosum* $= O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Hg^2\end{matrix}\right.$

On prépare le sel neutre en traitant à froid du mercure métallique par un grand excès d'oxyde de nitryle étendu; il se forme, après quelque temps de gros cristaux qui ont pour formule $O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Hg^2\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$. Ce sel se dissout dans une petite quantité d'eau; mais une grande quantité de ce liquide le

décompose en sel acide soluble et sel basique insoluble. Si l'on fait réagir à froid de l'oxyde de nitryle sur un grand excès de mercure, il se dépose à la surface du métal des gros cristaux prismatiques d'un sel basique qui a pour formule $O^5 \begin{cases} (AzO^2)^4 \\ Hg^{12} \end{cases} + 3\,O \begin{cases} H \\ H \end{cases}$.

Enfin lorsqu'on traite les deux sels précédents par l'eau tiède, il se dépose une poudre blanche qui est un autre sel basique représenté par la formule $O^5 \begin{cases} (AzO^2)^2 \\ Hg^8 \end{cases}$. Ainsi préparé, il est impur, il contient de l'oxyde de nitryle et de mercuricum. On l'obtient à l'état de pureté en faisant réagir à chaud de l'oxyde de nitryle sur du mercure jusqu'à saturation complète, le sel se dépose en petits cristaux jaunes.

Pour distinguer le sel neutre des sels basiques, il suffit de les broyer avec une dissolution concentrée de sel marin, le sel neutre se transforme complètement en chlorure Cl, Hg^2 incolore; tandis que les sels basiques deviennent gris parce que le chlorure est coloré par la formation d'une certaine quantité d'oxyde de mercurosum.

On prépare, en pharmacie, un sel connu sous le nom de *mercure soluble d'Hahnemann*, en versant goutte à goutte de l'ammoniaque en solution étendue dans de l'oxyde de nitryle et de mercurosum en solution également étendue, le précipité obtenu a pour formule $\begin{matrix} O^2 \\ Az \end{matrix} \begin{cases} AzO^2 \\ Hg^6 \\ H^3 \end{cases}$. Au reste sa composition varie avec la température et l'état de concentration des liquides.

§ 1162. *Oxyde de sulfuryle et de mercurosum* $= O^2 \begin{cases} SO^2 \\ Hg^4 \end{cases}$.

On l'obtient en chauffant de l'oxyde de sulfuryle concentré avec un grand excès de mercure, mais alors il est toujours mélangé d'une certaine quantité de sel de mercuricum. On l'obtient pur en versant de l'oxyde de sulfuryle dans une dissolution d'oxyde de nitryle et de mercurosum, le sel de sulfuryle se précipite sous forme d'une poudre blanche cristalline. Il est très-peu soluble dans l'eau, car il faut 500 parties d'eau froide et 300 parties d'eau bouillante pour le dissoudre. Il cristallise en gros cristaux prismatiques blancs.

§ 1163. *Oxyde de carbonyle et de mercurosum* $= O^2 \begin{cases} CO \\ Hg^4 \end{cases}$.

On l'obtient en versant un sel de carbonyle alcalin dans une dissolution d'oxyde de nitryle et de mercurosum; il se forme un précipité blanc, grenu, qui est le sel de carbonyle; par l'ébullition il devient gris et il abandonne de l'anhydride de carbonyle.

Il est soluble dans l'eau chargée d'oxyde de carbonyle et dans un excès de sel de carbonyle alcalin.

§ 1164. *Oxyde de chrômyle et de mercurosum* $= O^2 \begin{cases} Cr^2O^2 \\ Hg^4 \end{cases}$

On l'obtient par double décomposition; c'est un précipité jaune orangé

Digitized by Google

insoluble dans l'eau, soluble daus l'oxyde de nitryle en se transformant en sel de mercuricum aux dépens de l'oxyde de chrômyle.

§ 1165. *Oxyde de phosphoryle et de mercurosum* $= O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Hg^2.\\H\end{matrix}\right.$

On le prépare par double décomposition; c'est une poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau et dans un excès d'oxyde de phosphoryle; la chaleur le décompose.

b. — SELS DE MERCURICUM.

§ 1166. Les sels de mercuricum s'obtiennent en remplaçant l'hydrogène basique des oxydes négatifs par le radical mercuricum (Hg équivalent de H).

Ces sels sont incolores quand ils sont neutres et jaunes lorsqu'ils sont basiques.

La *potasse*, versée en quantité insuffisante dans la solution neutre des sels de mercuricum, y produit un précipité rouge-brun de sel basique qui se transforme en oxyde jaune de mercuricum si l'on ajoute un excès de potasse. La précipitation est imparfaite dans les liqueurs acides. Si le liquide renferme un sel d'ammonium, le précipité est blanc et constitue alors un sel nommé sel de mercurammonium; c'est un sel du radical ammonium (AzH^4) dont une partie de l'hydrogène est remplacée par du mercure.

L'*ammoniaque* forme dans les sels de mercuricum un précipité blanc.

L'*oxyde de carbonyle et de potassium ou de sodium* y donne un précipité de sel basique rouge-brun, insoluble dans un excès de réactif et qui devient blanc par un sel d'ammonium.

L'*oxyde de carbonyle et d'ammonium* précipite en blanc les sels de mercuricum.

L'*oxyde de phosphoryle et de sodium* y donne un précipité blanc.

L'*oxyde de chrômyle et de potassium* forme un précipité jaune-rougeâtre d'oxyde de chrômyle et de mercuricum $O^2\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\Hg^2\end{matrix}\right.$.

Le *sulfure d'hydrogène* et le *sulfure d'ammonium hydraté* en petite quantité produit, dans les sels de mercuricum, un précipité blanc qui est une combinaison de sulfure de mercuricum avec le sel de mercuricum, il est rouge si le réactif est en plus grande quantité; et enfin, par un excès de réactif on obtient un précipité noir de sulfure de mercuricum insoluble dans les sulfures alcalins et soluble à chaud dans la potasse.

Le *chlorure d'hydrogène* et les *chlorures solubles* ne précipitent pas les sels de mercuricum.

Le *chlorure d'étain* en excès forme un précipité gris de mercure qui se rassemble par l'ébullition avec le chlorure d'hydrogène ; si le réactif est en petite quantité, le précipité est du chlorure de mercurosum.

L'*iodure de potassium* donne un précipité rouge vermillon d'iodure de mercuricum (Io,Hg) soluble dans un excès de réactif.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* produit, dans les sels de mercuricum, un précipité blanc de cyanure de ferrosum et de mercuricum qui brunit à l'air.

Le *cyanure de ferricum et de potassium* donne un précipité jaune, mais il ne précipite pas le chlorure.

La *lame de cuivre* précipite du mercure.

L'*oxyde d'oxalyle* donne un précipité blanc d'oxyde d'oxalyle et de mercuricum $(O^2\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\Hg^2\end{matrix}\right.)$.

Le *tannin* ne précipite pas les sels de mercuricum.

Lorsqu'on veut reconnaître de petites quantités de mercure dans une liqueur, on place une certaine quantité de la liqueur sur une lame de cuivre et on l'humecte avec une dissolution concentrée d'iodure de potassium qui réduit le mercure sur le cuivre.

Lorsqu'on veut voir si une dissolution renferme à la fois un sel de mercurosum et un sel de mercuricum, on l'étend d'eau, puis on y verse un excès de chlorure d'hydrogène qui donne, avec le sel de mercurosum, un précipité de chlorure de mercurosum qu'on recueille sur un filtre. La liqueur filtrée renferme le sel de mercuricum.

Les sels de mercuricum et les sels de mercurosum sont des corps oxydants, aussi sont-ils réduits en présence des corps avides d'oxygène, tels que l'oxyde de phosphoricum, l'oxyde de phosphorosum, etc. Son oxygène transforme ces composés en oxyde de phosphoryle et le mercure est réduit :

$$2\,O\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right. = 4\,Hg,Hg + 2\,O,O$$

$$2\,O^3\left\{\begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\right. + 2\,O,O = 2\,O^5\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\end{matrix}\right.$$

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE MERCURICUM.

§ 1167. *Oxyde de nitryle et de mercuricum* $= O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Hg\end{matrix}\right.$.

Le sel neutre n'est guère connu qu'en dissolution. On obtient un sel basique en faisant dissoudre de l'oxyde de mercuricum dans un excès d'oxyde de nitryle, on évapore la liqueur à une chaleur modérée, puis, on con-



tinue la concentration sous une cloche au-dessus de l'oxyde de sulfuryle ; après un temps plus ou moins long, il se dépose des cristaux assez volumineux qui ont pour formule $O^3\left\{\begin{matrix}(AzO^2)^2\\ Hg^4\end{matrix}\right. + 2O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.$. On peut également l'obtenir en faisant bouillir du mercure avec un excès d'oxyde de nitryle jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes, et en continuant la concentration comme il vient d'être dit.

La liqueur sirupeuse qui reste, possède une composition constante et on peut admettre qu'elle contient le sel neutre ; cependant, si l'on évapore la dissolution acide du mercure dans l'oxyde de nitryle jusqu'à consistance sirupeuse, et si on l'expose pendant quelque temps dans un mélange frigorifique, elle abandonne des cristaux qui paraissent être le sel neutre et qui auraient pour formule $O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\ Hg\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.$. Si l'on traite les deux sels précédents par une grande quantité d'eau, ils se décomposent et il se précipite un autre sel basique blanc, qui a pour formule $O^2\left\{\begin{matrix}AzO^2\\ Hg^3\end{matrix}\right. + 1/2\,O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.$. Ce sel est très-stable, il se dissout difficilement dans l'oxyde de nitryle et l'oxyde de sulfuryle. Si on le fait bouillir avec de l'eau, il abandonne encore de l'acide; mais une ébullition trop prolongée le transforme complètement en oxyde de mercuricum.

Lorsqu'on verse un petit excès d'ammoniaque dans une dissolution du sel précédent, il se produit un précipité blanc, insoluble dans l'eau qui a pour formule $O^3\left\{\begin{matrix}AzO^2\\ Hg^4\\ AzH^4\end{matrix}\right.$. D'après Kane, ce sel doit être considéré comme une combinaison de sel de nitryle basique et d'azoture et sa formule devient alors $\begin{matrix}O^2\\ Az\end{matrix}\left\{\begin{matrix}AzO^2\\ Hg^3\\ H^2\\ Hg\end{matrix}\right.$.

Ce sel est soluble dans le chlorure d'hydrogène, il est précipité de cette dissolution par les alcalis. L'ammoniaque concentré le dissout aussi, l'eau le précipite en partie de cette dissolution.

§ 1168. *Oxyde de sulfuryle et de mercuricum* $= O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\ Hg^2\end{matrix}\right.$.

On le prépare en faisant un mélange de 4 parties de mercure avec 5 d'oxyde de sulfuryle concentré ; on chauffe jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs abondantes d'acide, sans quoi le sel de mercuricum serait mélangé d'une certaine quantité de sel de mercurosum ; la matière se transforme en une poudre blanche cristalline qui est le sel pur. Il est hygrométrique. On peut le chauffer jusqu'au rouge sombre sans le décomposer, alors il devient jaune, puis brun, mais il redevient blanc par le refroidissement. Lorsqu'on traite ce sel par une grande quantité d'eau, et qu'on laisse l'action se prolonger, il se précipite une poudre jaune qui est connue sous le

nom de *turbith minéral*, c'est un sel basique qui a pour formule $O^4\left\{\begin{matrix}SO^2\\Hg^6\end{matrix}\right.$. Si l'on fait bouillir ce composé avec de l'eau, il se décompose, abandonne tout son acide et il reste de l'anhydride de mercuricum.

Lorsqu'on traite le sel de sulfuryle neutre par un excès d'ammoniaque, on obtient une poudre blanche, légère, connue sous le nom de *turbith ammoniacal*, c'est un oxy-azoture de sulfuryle et de mercuricum dont la formule est $\begin{matrix}O^4\\Az^2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO^2\\Hg^6\\H^4\\Hg^2\end{matrix}\right.$. Il n'est pas décomposé par les alcalis, mais le sulfure de potassium le décompose.

D'après M. Millon, il se produit encore, dans cette réaction, trois autres sels cristallisables qui sont décomposés par l'eau et dont les formules sont représentées par :

$$\begin{matrix}O^2\\Az^2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO^2\\Hg^2\\H^6\end{matrix}\right. \quad — \quad \begin{matrix}O^3\\Az^2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO^2\\Hg^4\\H^6\end{matrix}\right. \quad — \quad \begin{matrix}O^4\\Az^2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO^2\\Hg^6\\H^6\end{matrix}\right.$$

§ 1169. *Oxyde de carbonyle et de mercuricum.* — On ne connait pas le sel neutre. Lorsqu'on verse goutte à goutte une dissolution d'oxyde de nitryle et de mercuricum dans un sel de carbonyle alcalin neutre employé en grand excès, on obtient un précipité brun de sel basique dont la formule est $O^5\left\{\begin{matrix}CO\\Hg^8\end{matrix}\right.$. Si l'on remplace le sel de carbonyle neutre par le sel acide, le précipité a pour formule $O^4\left\{\begin{matrix}CO\\Hg^6\end{matrix}\right.$.

§ 1170. *Oxyde de chrômyle et de mercuricum.* — Lorsqu'on verse une dissolution d'oxyde de nitryle et de mercuricum dans une dissolution d'un sel de chrômyle acide alcalin, on obtient un précipité rouge brique de sel basique dont la formule est $O^4\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\Hg^6\end{matrix}\right.$; on obtient ce même composé en faisant bouillir de l'oxyde de mercuricum jaune avec le sel acide alcalin. Si l'on fait bouillir pendant longtemps la variété rouge d'oxyde de mercuricum avec le sel de chrômyle acide alcalin, on obtient un autre sel basique dont la formule est représentée par $O^5\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\Hg^8\end{matrix}\right.$.

§ 1171. *Oxyde de phosphoryle et de mercuricum* $= O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Hg^2\\H\end{matrix}\right.$.

On l'obtient par double décomposition. C'est un précipité blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans un excès d'oxyde de phosphoryle.

§ 1172. *Oxyde d'arsényle et de mercuricum* $= O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\Hg^2\\H\end{matrix}\right.$.

On l'obtient aussi par double décomposition; il est jaune, insoluble dans un excès d'acide.

Digitized by Google

3°. — GROUPE ARGENTIQUE.

§ 1173. Le groupe argentique ne renferme qu'un seul genre de sels, ce sont :

Les sels d'argenticum.

SELS D'ARGENTICUM.

§ 1174. Les sels d'argenticum s'obtiennent en substituant, à l'hydrogène basique des oxydes négatifs, le radical *argenticum* (Ag).

Ces sels sont incolores, mais ils noircissent à la lumière parce qu'ils se décomposent, ils possèdent une saveur acide, astringente, ils sont vénéneux.

Les sels neutres n'ont aucune action sur la teinture de tournesol. Les sels d'argenticum sont solubles dans l'ammoniaque ; la plupart sont décomposés à la chaleur rouge.

Au *chalumeau*, dans la flamme intérieure avec l'oxyde de carbonyle et de sodium, les sels d'argenticum sont réduits et donnent des grains blancs, malléables, d'argent métallique, sans enduit sur le charbon.

La *potasse* produit dans la solution des sels d'argenticum, un précipité d'un brun clair d'oxyde d'argenticum $(O\left\{\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right.)$ insoluble dans un excès de réactif, mais soluble dans l'ammoniaque.

L'*ammoniaque* donne le même précipité, mais soluble dans un excès de précipitant ; ce précipité ne se produit pas dans les liqueurs acides ou dans celles qui contiennent un sel d'ammonium.

Les *sels de carbonyle alcalins* y forment un précipité blanc d'oxyde de carbonyle et d'argenticum $O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Ag^2\end{matrix}\right.$ soluble dans l'ammoniaque.

L'oxyde de phosphoryle et de sodium donne un précipité jaune d'oxyde de phosphoryle et d'argenticum et la liqueur devient acide. Si l'on emploie le sel de pyrophosphoryle, le précipité est blanc et la liqueur reste neutre.

L'oxyde de chrômyle et de potassium produit un précipité rouge-brun d'oxyde de chrômyle et d'argenticum $O^2\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\Ag^2\end{matrix}\right.$ légèrement soluble dans l'eau, très-soluble dans l'ammoniaque.

L'oxyde de sulfuryle et de ferrosum réduit les sels d'argenticum et en précipite de l'argent blanc métallique.

Ces sels sont aussi réduits à chaud, par l'oxyde de phosphoricum et par l'oxyde de phosphorosum. Ils ne sont pas précipités par *l'oxyde de chloryle et de potassium*.

Digitized by Google

L'*oxyde d'oxalyle* donne, dans les sels d'argenticum un précipité blanc d'oxyde d'oxalyle et d'argent ($O^2\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\Ag^2\end{matrix}\right.$) soluble dans l'ammoniaque.

Le *sulfure d'hydrogène* et le *sulfure d'ammonium hydraté* y forment un précipité noir de sulfure d'argenticum, insoluble dans les sulfures alcalins.

Le *chlorure d'hydrogène* et les *chlorures solubles* produisent, dans la solution des sels d'argenticum, et même en présence des matières organiques, un precipité blanc, caillieboté de chlorure d'argenticum (Cl,Ag), qui devient brun à la lumière. Ce précipité est soluble dans l'ammoniaque, les acides le précipitent de cette solution ; il se dissout aussi dans les sels de bisulfuryle et les sels de tétra-sulfuryle alcalins. Une trace de chlorure de mercurosum suffit pour empêcher ce précipité de noircir à la lumière. Le précipité de chlorure d'argenticum fond à la chaleur rouge en un liquide jaune qui, par le refroidissement, prend un aspect corné. L'oxy-sulfure de sulfuryle et d'argenticum n'est pas précipité par le chlorure d hydrogène.

Le *chlorure d'étain* donne, dans les sels d'argenticum, un précipité de chlorure d'argenticum qui, en présence d'un excès de réactif, se transforme en argent métallique.

L'*iodure de potassium* forme un précipité blanc légèrement jaunâtre d'iodure d'argenticum, à peine soluble dans l'ammoniaque, un peu soluble dans un excès de réactif.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* donne un précipité blanc.

Le *cyanure de ferricum et de potassium* donne un précipite rouge-brun.

La *lame de zinc* et la *lame de cuivre* en précipite de l'argent blanc, métallique.

ETUDE DES PRINCIPAUX SELS D'ARGENTICUM.

§ 1175. *Oxyde de nitryle et d'argenticum* = $O\left\{\begin{matrix}AzO^2.\\Ag\end{matrix}\right.$

On obtient ce sel en dissolvant l'argent pur dans l'oxyde de nitryle, on fait cristalliser par évaporation. Au lieu d'argent pur, on peut employer l'argent du commerce ou l'argent monnayé, on obtient alors une liqueur bleue qui renferme en dissolution de l'oxyde de nitryle et d'argenticum et de l'oxyde de nitryle et de cupricum. Pour le purifier du sel de cupricum, on évapore à sec et on chauffe le résidu jusqu'au rouge sombre, la masse se fond et le sel de cupricum se décompose seul en anhydride de cupricum et en vapeurs nitreuses. Pour s'assurer si la décomposition du sel de cupricum est complète, on prend une petite portion de la masse fondue que l'on dissout dans l'eau, on y verse un excès d'ammoniaque; si tout le sel est décomposé la liqueur doit rester incolore, tandis qu'elle se colore en bleue dans le cas contraire. On reprend alors la masse par l'eau qui dissout le

seld'argent seul et laisse indissous l'anhydrido de cupricum. On filtre, on évapore la liqueur jusqu'à cristallisation.

L'oxyde de nitryle et d'argenticum cristallise en lames nacrées, incolores, transparentes; les cristaux sont anhydres, inaltérables à l'air. Ce sel est soluble dans son poids d'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude; l'alcool en dissout 1/10 de son poids à froid et 1/4 à chaud.

Ce sel se fond sans décomposition à la chaleur rouge-sombre, et se prend par le refroidissement en uno masse cristalline, blanche. Coulé en petits cylindres, il est employé on chirurgie comme caustique sous lo nom de *pierre-infernale*, alors il est souvent coloré en noir à la surfaco par de l'argent réduit par les parois du moule.

A une températuro plus élevée, il se décompose d'abord en sel de binitryle et enfin en argent métallique, oxygène et azote.

La lumière le décompose, surtout en présence des matières organiques, c'est ainsi qu'il noircit la peau et cette tache ne disparait que par le renouvellement de l'épiderme; on peut l'enlever avec l'iodure ou le cyanure de potassium. On a mit cette propriété à profit pour marquer le linge, on se sert à cet effet d'une dissolution faible avec laquelle on écrit sur le linge recouvert d'empois rendu alcalin par un sel do soude, les caractères noircissent à la lumière.

Si l'on soumet, à l'action d'un courant d'hydrogène un linge imbibé d'une dissolution d'oxyde de nitryle et d'argenticum, ce sel est réduit et il se produit un dépôt d'argent.

Le chlore le décompose aussi à une douce chaleur, et il se produit du chlorure d'argent et de l'anhydride de nitryle (§ 342).

Ce sel est réduit par le charbon, mais à chaud ou sous l'influence de la lumière; lorsqu'on le projette sur des charbons ardents, il en active la combustion et les recouvre d'un enduit métallique.

Un mélange de ce sel avec du soufre et du phosphore détonne par le choc. Le phosphore réduit sa solution à froid.

L'oxyde do nitryle et d'argenticum se combine avec l'ammoniaque liquide et donne des cristaux incolores qui ont pour formule:

$$\begin{matrix} O \\ Az^2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} AzO^3 \\ Ag \\ H^6 \end{matrix}\right.$$

Il se combine aussi avec l'ammoniaque gazeux pour former un composé soluble dans l'eau dont la formule est représentée par:

$$\begin{matrix} O \\ Az^3 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} AzO^3 \\ Ag \\ H^9 \end{matrix}\right.$$

La chaleur chasse l'ammoniaque de ces composés.

L'oxyde de nitryle et d'argenticum se combine avec le cyanure de cupricum, le cyanure de mercuricum et le cyanure d'argenticum pour former des composés dont les formules sont représentées par:

$$Cy^2 O\begin{cases}AzO^2\\Ag\\Cu^2\end{cases} \quad - \quad Cy^2 O\begin{cases}AzO^2\\Ag\\Hg^2\end{cases} \quad - \quad Cy^2 O\begin{cases}AzO^2\\Ag\\Ag^2\end{cases}$$

Ce dernier détonne violemment quand on le chauffe.

L'argent divisé se dissout dans l'oxyde de nitryle et d'argenticum en donnant une dissolution d'un jaune clair qui, évaporée et reprise par l'eau, donne un sel de binitryle neutre et un sel de binitryle basique insoluble. Il est probable qu'il se produit ici des composés analogues à ceux qui se forment lorsqu'on dissout le plomb dans l'oxyde de nitryle et de plomb (§ 1123).

§ 1176 *Oxyde de chloryle et d'argenticum* $= O\begin{cases}ClO^2\\Ag\end{cases}$.

On l'obtient en faisant passer un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension de l'oxyde de carbonyle et d'argenticum; un excès de chlore le décompose en chlorure d'argenticum insoluble et oxyde de chloryle qui se dissout. Ce sel est soluble dans 2 parties d'eau bouillante, et par le refroidissement il se dépose en petits cristaux blancs. La chaleur le décompose en oxygène et chlorure d'argenticum.

On connait aussi l'oxyde de perchloryle et d'argenticum $O\begin{cases}ClO^3\\Ag\end{cases}$, il est pulvérulent, blanc, déliquescent, soluble dans l'eau et l'alcool. Les sels de brômyle et d'iodyle s'obtiennent comme le sel de chloryle, ils sont peu solubles dans l'eau. On connaît aussi le sel de periodyle $O\begin{cases}IoO^3\\Ag\end{cases}$.

§ 1177. *Oxyde de bisulfuryle et d'argenticum* $= O^2\begin{cases}SO\\Ag^2\end{cases}$.

On l'obtient en précipitant un sel d'argenticum par un sel de bisulfuryle alcalin; il se dépose en petits cristaux blancs, peu solubles dans l'eau.

§ 1178. *Oxyde de sulfuryle et d'argenticum* $= O^2\begin{cases}SO^2\\Ag^2\end{cases}$.

On le prépare en attaquant l'argent par de l'oxyde de sulfuryle concentré (§ 393), il se dépose sous la forme d'une poudre blanche cristalline.

On peut aussi l'obtenir en versant de l'oxyde de sulfuryle ou un sel de sulfuryle alcalin dans une dissolution bouillante d'oxyde de nitryle et d'argenticum; le sel de sulfuryle se dépose pendant le refroidissement en cristaux prismatiques incolores.

L'oxyde de sulfuryle et d'argenticum est très-peu soluble dans l'eau, l'eau chaude en dissout à peine 1/100. Il est soluble dans l'oxyde de sulfuryle concentré, et l'eau le précipite de cette dissolution. Il n'est décomposé qu'à la chaleur rouge; si on le calcine avec du charbon il est décomposé et on obtient un mélange d'argent et de sulfure d'argenticum. L'oxyde de sulfuryle et d'argenticum est soluble dans l'ammoniaque; la dissolution abandonne, par l'évaporation, des cristaux qui ont pour formule $\begin{matrix}O^2\\Az^4\end{matrix}\begin{cases}SO^2\\Ag^2\\H^{12}\end{cases}$.

§ 1179. *Oxy-sulfure de sulfuryle et d'argenticum* $= \begin{matrix} O \\ S \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} SO^2 \\ Ag^2 \end{matrix} \right.$

On prépare ce sel en versant une dissolution d'oxy-sulfure de sulfuryle et de sodium dans une dissolution d'oxyde de nitryle et d'argenticum; il se précipite en poudre blanche, il est tres-peu stable, il noircit à la lumière en se transformant en sulfure d'argenticum. Ce composé peut former, avec les sels alcalins correspondants, des sels doubles beaucoup plus stables que le sel d'argenticum simple. On les obtient en dissolvant un sel d'argenticum dans une dissolution d'oxy-sulfure de sulfuryle et de sodium ou de potassium, et en faisant cristalliser par évaporation. Les chleruro, bromure et iodure d'argenticum se dissolvent aussi tres-facilement dans la même solution du sel alcalin. On met cette propriété à profit en photographie pour fixer les images, c'est-à-dire pour dissoudre les sels d'argenticum qui n'ont pas été altérés par la lumière, on se sert à cet effet de l'oxy-sulfure de sulfuryle et de sodium. La dissolution de ces sels doubles se décompose à l'ébullition, il se sépare du sulfure d'argenticum et il se forme un sel de sulfuryle alcalin.

§ 1180. *Oxyde de carbonyle et d'argenticum* $= O^2 \left\{ \begin{matrix} CO \\ Ag^2 \end{matrix} \right.$

On l'obtient en versant un sel de carbonyle alcalin dans un sel d'argenticum soluble, il se précipite en poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque. Il noircit à la lumiere, il se décompose facilement par la chaleur.

§ 1181. *Oxyde de chrômyle et d'argenticum* $= O^2 \left\{ \begin{matrix} Cr^2O^2 \\ Ag^2 \end{matrix} \right.$.

On l'obtient en versant un sel de chrômyle alcalin dans un sel d'argenticum; le précipité est pourpre à froid et brunâtre à chaud; il est soluble dans l'ammoniaque et dans l'oxyde de nitryle. Il brunit à la lumière; une haute température le décompose et l'argent est réduit.

§ 1182. *Oxydes de phosphoryle et d'argenticum.*

1°. Le sel neutre $O^3 \left\{ \begin{matrix} PhO \\ Ag^3 \end{matrix} \right.$ s'obtient en précipitant une dissolution d'oxyde de nitryle et d'argenticum par un sel de phosphoryle neutre alcalin. C'est une poudre d'un beau jaune, soluble dans l'ammoniaque.

2°. Lorsqu'on dissout le sel neutre dans l'oxyde de phosphoryle, ou bien lorsqu'on traite l'oxyde de nitryle et d'argenticum par un excès d'oxyde de phosphoryle, on obtient, par l'évaporation de la liqueur, des cristaux feuilletés, incolores du sel acido $O^3 \left\{ \begin{matrix} PhO \\ Ag^2 \\ H \end{matrix} \right.$. L'eau lui enlève une partie de son acide et le transforme en sel neutre.

3°. Lorsqu'on dissout dans l'eau à 0° de l'oxyde de phosphoryle récemment calciné, et qu'on précipite cette dissolution par l'oxyde de nitryle et d'argenticum, on obtient un sel blanc qui est l'autre sel acido $O^3 \left\{ \begin{matrix} PhO \\ Ag \\ H^2 \end{matrix} \right.$.

Digitized by Google

L'eau lui enlève de l'oxyde de phosphoryle pour le transformer en sel neutre. Ce sel est très-fusible, vers 100° il se fond en une masse transparente, qui devient vitreuse par le refroidissement.

§ 1183. *Oxyde d'arsényle et d'argenticum* $= O^3 \left\{ \begin{matrix} AsO \\ Ag^3 \end{matrix} \right.$.

On ne connait que le sel neutre, que l'on obtient en précipitant l'oxyde de nitryle et d'argenticum par un sel d'arsényle alcalin. C'est une poudre brune, soluble dans les acides.

§ 1184. *Oxyde d'arsénicum et d'argenticum* $= O^3 \left\{ \begin{matrix} As \\ Ag^2 \\ H \end{matrix} \right.$.

On l'obtient en poudre jaune, en précipitant le sel d'argenticum par un sel d'arsénicum alcalin.

§ 1185. *Oxyde de bore et d'argenticum* $= O^3 \left\{ \begin{matrix} Bo \\ Ag \\ H^2 \end{matrix} \right.$

On le prépare en mêlant de l'oxyde de bore avec une dissolution neutre d'oxyde de nitryle et d'argenticum; le sel se précipite en poudre cristalline, difficilement soluble dans l'eau.

F. — SÉRIE PLATINIQUE.

§ 1186. Nous subdivisons la série platinique en sept groupes de sels :

1°. — Le *groupe aurique*.
2°. — Le *groupe platinique*.
3°. — Le *groupe osmique*.
4°. — Le *groupe iridique*.
5°. — Le *groupe rhodique*.
6°. — Le *groupe palladique*.
7°. — Le *groupe ruthénique*.

Les sels oxygénés de cette série sont peu connus, les caractères que nous allons examiner se rapportent aux chlorures.

1°. — GROUPE AURIQUE.

§ 1187. Ce groupe contient un genre de sels : les *sels d'aurosum*.

SELS D'AUROSUM.

§ 1188. Les caractères du chlorure d'aurosum n'ont pu être examinés, à cause de la grande facilité avec laquelle il se transforme en chlorure d'or, Cl^3Au.

On connait un sel double formé par l'oxyde d'aurosum, c'est l'oxysulfure de sulfuryle, d'aurosum et de sodium.

Digitized by Google

§ 1189. *Oxy-sulfure de sulfuryle, d'aurosum et de sodium* = $O^2\begin{cases}(SO^2)^2\\ Au\\ Na^3\end{cases} S^2 + 2\,O\begin{cases}H\\ H\end{cases}$.

Ce sel, connu sous le nom de *sel d'or de Fordos et Gillis*, est employé en photographie pour le virage des épreuves positives. Ce composé se forme lorsqu'on verse une dissolution étendue de chlorure d'or dans une dissolution étendue d'oxy-sulfure de sulfuryle et de sodium en excès ; puis, on précipite la liqueur par l'alcool. On le purifie par des dissolutions et des précipitations par l'alcool. Lorsqu'il est pur, il se présente en aiguilles blanches, très-solubles dans l'eau, très-peu solubles dans l'alcool. La chaleur le décompose en oxyde de sulfuryle et de sodium et or métallique. L'oxyde de nitrylo le décompose vivement, et l'or est réduit. Les caractères de ce sel sont les suivants :

La présence de l'or n'y est pas indiquée par l'oxyde de sulfuryle et de ferrosum, l'oxyde d'oxalyle et le chlorure d'étain ; quelques-uns des caractères de l'oxy-sulfure de sulfuryle y sont aussi masqués.

Le sulfure d'hydrogène et les sulfures solubles le précipitent en noir. Le chlorure d'hydrogène, l'oxyde de sulfuryle et les acides végétaux n'y précipitent pas de soufre et en dégagent de l'anhydride de bisulfuryle.

Les dissolutions salines des métaux des dernières séries le décomposent. Le chlorure de baryum produit, dans sa solution, un précipité gélatineux dont la formule correspond à celle du sel d'or et qui est représentée par $\begin{matrix}O^2\\ S^2\end{matrix}\begin{cases}(SO^2)^2\\ Au\\ Ba^3\end{cases} + 2\,O\begin{cases}H\\ H\end{cases}$. En traitant ce dernier par l'oxyde de sulfuryle, on obtient un précipité d'oxyde de sulfuryle et de baryum et de l'oxy-sulfure de sulfuryle et d'or $\begin{matrix}O\\ S\end{matrix}\begin{cases}SO^2\\ Au^2\end{cases}$ incristallisable, très-acide.

2°. — GROUPE PLATINIQUE.

§ 1190. Ce groupe comprend un genre de sels connus sous les noms de *sels de protoxyde de platine, sels platineux*, et que nous appelons *sels de platinosum*.

SELS DE PLATINOSUM.

§ 1191. Les sels de platinosum s'obtiennent en remplaçant l'hydrogène basique des oxydes négatifs par le radical *platinosum*. Ces sels sont incristallisables, leur dissolution est brune.

La *potasse* ne produit rien dans leur solution lorsqu'elle est étendue.

L'*ammoniaque* y forme un précipité vert.

L'*oxyde de carbonyle et de potassium* donne un précipité brun après quelque temps.

Digitized by Google

L'*oxyde de carbonyle et d'ammonium* ne les précipite pas.

L'*oxyde de nitryle et de mercurosum* les précipite en noir.

Le *sulfure d'hydrogène* et le *sulfure d'ammonium hydraté* produisent, dans leur solution, un précipité noir de sulfure.

Le *chlorure d'étain* colore leur solution en brun.

L'*iodure de potassium* colore d'abord la liqueur en rouge, puis y forme un précipité noir.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium*, ainsi que le *cyanure de fericum et de potassium* ne les precipitent pas.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE PLATINOSUM.

§ 1192. *Oxyde de nitryle et de platinosum* $= O\left\{\begin{matrix} AzO^2 \\ Pl \end{matrix}\right.$

On l'obtient en dissolvant l'oxyde de platinosum dans l'oxyde de nitryle étendu. La dissolution est brune et se dessèche en une masse foncée, d'un brun sirupeux ; s'il s'y trouve un excès d'acide, l'oxyde de platinosum lui absorbe de l'oxygène pour se transformer peu à peu en oxyde de platinicum.

§ 1193. *Oxyde de sulfuryle et de platinosum* $= O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ Pl^2 \end{matrix}\right.$.

On le prépare en dissolvant l'oxyde de platinosum dans l'oxyde de sulfuryle. La dissolution est d'un brun très-foncé ; lorsqu'on l'étend d'eau elle prend une couleur rouge, et se transforme peu à peu en sel de platinicum.

3°. — GROUPE PALLADIQUE.

§ 1194. Le groupe palladique renferme un genre de sels :

LES SELS DE PALLADIOSUM.

Ils s'obtiennent en remplaçant l'hydrogène basique des oxydes négatifs par le radical *palladiosum*.

Ils ont une couleur rouge-brunâtre.

La *potasse* produit, dans leur solution, un précipité jaune-brunâtre de sel basique, soluble dans un excès de précipitant.

L'*oxyde de carbonyle et de potassium* les precipite en brun.

L'*oxyde de sulfuryle et de ferrosum* ne précipite pas les solutions étendues, il donne, dans les solutions concentrées, un précipité noir de palladium.

L'*oxyde de phosphoryle et de sodium* les précipite en brun.

Le *sulfure d'hydrogène* et le *sulfure d'ammonium hydraté* donnent un précipité noir de sulfure.

Digitized by Google

Le *chlorure d'étain* les précipite en noir et la liqueur devient verte.

L'*iodure de potassium* produit un précipité noir.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* et le *cyanure de ferricum et de potassium* ne produisent rien d'abord, mais au bout de quelque temps la liqueur se prend en gelée.

Le *cyanure de mercurosum* précipite du cyanure de palladiosum blanc.

Le *zinc* précipite du palladium en poudre noir.

§ 1195. On connaît le sel de nitryle et le sel de sulfuryle. Le premier s'obtient en dissolvant le métal dans l'oxyde de nitryle, il est rouge foncé; incristallisable. La chaleur le décompose.

Le second se prépare en décomposant le sel précédent par l'oxyde de sulfuryle, il est rouge, soluble dans l'eau.

Les sels des autres groupes de cette série sont peu connus.

II. — *SELS OXYGÉNÉS A RADICAL POSITIF BIATOMIQUE.*

§ 1196. Ces sels sont formés par la double décomposition d'un oxyde négatif avec un oxyde positif biatomique ; ils dérivent donc des oxydes négatifs en remplaçant l'hydrogène basique par un radical positif biatomique. Nous le divisons en deux séries correspondant aux deux séries des oxydes positifs biatomiques, savoir :

A. — La *série molybdique*.

B. — La *série platinique*.

A. — SÉRIE MOLYBDIQUE.

§ 1197. Nous divisons la série molybdique en trois groupes :

1°. — Le *groupe molybdique*.

2°. — Le *groupe tungstique*.

3°. — Le *groupe vanadique*.

1°. — GROUPE MOLYBDIQUE.

§ 1198. Nous rangeons dans ce groupe :

LES SELS DE MOLYBDICUM.

Synonymie. — Sels de deutoxyde de molybdène.

Ces sels dérivent des oxydes négatifs en substituant à l'hydrogène basique le radical molybdicum (Mo)

La *potasse* et l'*ammoniaque* produisent, dans la solution de ces sels, un précipité brun d'oxyde de molybdicum insoluble dans un excès de précipitant.

Les *sels de carbonyle alcalins* donnent un précipité brun soluble dans un excès de précipitant.

Le *sulfure d'hydrogène* forme à la longue un précipité brun de sulfure.

Le *sulfure d'ammonium hydraté* produit le même précipité, mais il est soluble dans un excès de réactif.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium*, ainsi que le *cyanure de ferricum et de potassium* donnent un précipité brun.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE MOLYBDICUM.

§ 1199. *Oxyde de nitryle et de molybdicum* $= O^2\left\{\begin{matrix}(AzO^2)^2 \\ Mo\end{matrix}\right.$

On l'obtient en solution en dissolvant le molybdène ou l'oxyde de molybdicum dans l'oxyde de nitryle étendu. On peut concentrer la liqueur jusqu'à un certain point au-delà duquel elle bleuit et se décompose.

§ 1200. *Oxyde de sulfuryle et de molybdicum* $= O^2\left\{\begin{matrix}SO^2 \\ Mo\end{matrix}\right.$.

On l'obtient en dissolution en dissolvant l'oxyde de molybdicum dans l'oxyde de sulfuryle. La liqueur est rouge, par l'évaporation à une douce chaleur, elle donne le sel sec qui est noir; à une température trop élevée elle se décompose et bleuit.

Tous les sels de molybdicum ont une grande tendance à se décomposer et à devenir bleus; aussi peut-on émettre du doute sur la basicité de l'oxyd de molybdicum, et il serait peut-être plus rationnel de le considérer comme un radical composé que comme une base.

2°. — GROUPE TUNGSTIQUE.

§ 1201. On ne connait pas de sels formés par l'oxyde du tungsticum.

3°. — GROUPE VANADIQUE.

§ 1202. Le groupe vanadique renferme un genre de sels appelés, par les chimistes, *sels de deutoxyde de vanadium* et que nous nommons : *Sels de vanadicum*.

SELS DE VANADICUM.

§ 1203. Ils dérivent des oxydes négatifs en substituant à l'hydrogène basique le radical *vanadicum* (Vd).

Ces sels sont bruns et rarement verts, mais leur dissolution est verte, ils possèdent une saveur astringente.

La *potasse* produit, dans leur solution, un précipité vert qui brunit à l'air et qui est insoluble dans un excès de potasse.

Digitized by Google

L'ammoniaque en excès donne un précipité brun.

Les *sels de carbonyle alcalins* y forment un précipité blanc sâle.

Le *sulfure d'hydrogène* ne les précipite pas, mais les *sulfures alcalins* donnent un précipité noir soluble dans un excès de précipitant et le liquide prend une couleur rouge.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* y produit un précipité jaune-citron qui devient vert à l'air.

Le *tannin* précipite ces sels en bleu foncé.

On obtient le sel de nitryle et le sel de sulfuryle de la même manière que les sels correspondants de molybdicum. Comme eux ils ont une grande tendance à verdir et à se décomposer ; le sel de nitryle ne peut exister qu'en dissolution.

B. — SÉRIE PLATINIQUE.

§ 1204. La série platinique se subdivise en sept groupes, mais trois seulement sont connus, ce sont :

1°. Le *groupe platinique.*

2°. Le *groupe osmique.*

3°. Le *groupe iridique.*

1°. — GROUPE PLATINIQUE.

§ 1205. Le groupe platinique renferme les sels qne nous appelons *sels de platinicum* et qui sont connus sous les noms de : *sels de deutoxyde de platine, sels platiniques.*

SELS DE PLATINICUM.

§ 1206. Les sels de platinicum s'obtiennent en remplaçant l'hydrogène basique des oxydes négatifs par le radical platinicum (Pl).

Les sels de platinicum ont une couleur rouge-brunâtre, ils sont décomposés par la chaleur, en laissant un résidu de platine.

La *potasse*, l'*ammoniaque*, les *sels de potassium et d'ammonium* produisent, dans leur solution, un précipité d'oxyde de platinicum hydraté soluble à chaud dans un excès de potasse et d'ammoniaque. Si l'on ajoute du chlorure d'hydrogène dans la liqueur, le précipité est du chlorure multiple de platinicum et de potassium ou d'ammonium jaune.

La *soude* et les *sels de sodium* ne les précipitent pas.

L'oxyde de nitryle et de mercurosum les précipite en jaune-rougeâtre.

Le *sulfure d'hydrogène* produit, dans les solutions neutres ou acides surtout à chaud, un précipité brun de sulfure de platinicum soluble dans



les sulfures alcalins et dans un grand excès de potasse, insoluble dans l'oxyde de nitryle et dans le chlorure d hydrogène, très-soluble dans l'eau régale. Le sulfure d hydrogène précipite incomplètement les solutions alcalines.

Le *chlorure d'étain* colore en brun foncé la dissolution des sels de platinicum, en formant du chlorure de platinicum.

L*iodure de potassium* y produit d abord une coloration brune, puis un précipité jaune.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium*, ainsi que le *cyanure de fericum et de potassium* colorent la solution en jaune-verdâtre.

Le *zinc* précipite le platine en poudre noire de ses dissolutions.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE PLATINICUM.

§ 1207. *Oxyde de nitryle et de platinicum* $= O^2 \begin{cases} (AzO^2)^2 \\ Pl \end{cases}$.

On le prépare en versant, avec précaution, de l'oxyde de nitryle et d'argenticum dans une dissolution de chlorure de platinicum, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité de chlorure d'argenticum. On fait cristalliser la liqueur. On peut encore l'obtenir en dissolvant l'oxyde de platinicum dans l'oxyde de nitryle.

§ 1208. *Oxyde de sulfuryle et de platinicum* $= O^2 \begin{cases} SO^2 \\ Pl \end{cases}$.

On le prépare en attaquant, par de l'oxyde de nitryle fumant, du sulfure de platinicum obtenu en précipitant le chlorure de platinicum par le sulfure d'ammonium, et à évaporer avec quelques gouttes d'oxyde de sulfurylo pour chasser les dernières traces d'oxyde de nitryle. Il reste une masse d'un brun-foncé, soluble dans l'eau en donnant une liqueur brune.

Lorsqu'on mêle ce sel avec de la potasse, de la soude, de l'ammoniaque ou de la baryte, et lorsqu'on chauffe le mélange jusqu'à l'ébullition, il se produit un précipité qui paraît être des sels doubles. Ces sels sont décomposés par la chaleur ; ils sont solubles dans le chlorure d'hydrogène bouillant, inattaquables par les acides.

2°. — GROUPE OSMIQUE.

§ 1209. Ce groupe renferme un genre de sels que nous appelons *sels d'osmicum*, et qui sont connus sous le nom de *sels de bioxyde d osmium*. Ils dérivent des oxydes négatifs en remplaçant l'hydrogène basique par le radical *osmicum* (Os). On les obtient en dissolvant l'oxyde d'osmicum dans les oxydes négatifs.

La *potasse* produit, après quelque temps et surtout à l'aide de la chaleur, un précipité noir dans la solution de ces sels.

L'*ammoniaque* se comporte de la même manière.

Digitized by Google

Les *sels de carbonyle alcalins* les précipitent en brun au bout de quelque temps.

Le *sulfure d'hydrogène* et le *sulfure d'ammonium hydraté* y forment un précipité brun-jaunâtre insoluble dans les sulfures alcalins.

L'*oxyde de nitryle et de mercurosum* donne un précipité jaune pâle.

Le *chlorure d'ammonium* les précipite en rouge, et le *chlorure d'étain* en brun.

Le *zinc* précipite incomplètement l'osmium de ses dissolutions.

On ne connaît que le sel de sulfuryle.

GROUPE IRIDIQUE.

§ 1210. Nous rangeons dans ce groupe un genre de sels nommé par les chimistes *sels de bioxyde d'iridium* et qui sont les *sels d'iridicum*. Ils dérivent des oxydes négatifs en substituant,à l'hydrogène basique, le radical *iridicum* (Ir).

La *potasse* et l'*ammoniaque* précipitent la dissolution de ces sels en noir ; au contact de l'air la liqueur se teinte en bleu.

Les *sels de carbonyle alcalins* donnent un précipité rouge-brun qui se dissout peu à peu à l'air et colore la liqueur en bleu.

Le *sulfure d'hydrogène* et le *sulfure d'ammonium hydraté* forment un précipité brun soluble dans les sulfures alcalins.

Le *chlorure d'étain* les précipite en brun.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* ne les précipite pas, mais il décolore la liqueur.

Le *zinc* précipite de l'iridium en poudre noire.

III. — *DES SELS OXYGÉNÉS A RADICAL POSITIF TRIATOMIQUE.*

§ 1211. Ces sels sont formés par la double décomposition d'un oxyde négatif avec un oxyde positif triatomique. Ils dérivent du type eau en remplaçant l'hydrogène à la fois par un radical négatif et par un radical positif triatomique. Nous les diviserons en trois séries correspondant aux trois séries des oxydes positifs triatomiques, savoir :

A. — La *série aluminique.*
B. — La *série ferrique.*
C. — La *série platinique.*


Digitized by Google

A. — SÉRIE ALUMINIQUE.

§ 1212. Nous subdivisons la série aluminique en neuf groupes :

1°. Le *groupe aluminique*.
2°. Le *groupe glucinique*.
3°. Le *groupe zirconique*.
4°. Le *groupe thorique*.
5°. Le *groupe yttrique*.
6°. Le *groupe lanthanique*.
7°. Le *groupe didymique*.
8°. Le *groupe erbique*.
9°. Le *groupe terbique*.

1°. — GROUPE ALUMINIQUE.

§ 1213. Il ne contient qu'un genre de sels, les ***sels d'aluminicum.***

SELS D'ALUMINICUM.

Ces sels dérivent des oxydes négatifs, en substituant le radical *aluminicum* (Al^2 équivalent de H^3) à l'hydrogène basique. Ils ont une saveur astringente, ils sont décomposés à la chaleur rouge en alumine et oxyde négatif. Les sels qui sont insolubles dans l'eau, se dissolvent dans le chlorure d'hydrogène, sauf quelques combinaisons naturelles qui ne deviennent solubles que par la calcination avec un sel de carbonyle alcalin.

Les sels d'aluminicum étant traités au chalumeau avec un peu d'oxyde de nitryle et de cobaltosum, donnent une perle bleue.

La *potasse* produit, dans la solution des sels d'aluminicum, un précipité blanc, gélatineux, d'alumine hydratée ou de sel basique, soluble dans les oxydes négatifs et dans un excès de précipitant ; le chlorure d'ammonium reprécipite la solution dans l'excès de potasse.

L'*ammoniaque* donne le même précipité, mais il est peu soluble dans un excès d'ammoniaque, et elle ne précipite pas les solutions très-étendues.

Les *sels de carbonyle alcalins* précipitent aussi de l'alumine hydratée, il se dégage de l'anhydride de carbonyle et le précipité est insoluble dans un excès de réactif.

L'*oxyde de sulfuryle et de potassium ou d'ammonium* produit, dans la solution d'oxyde de sulfuryle et d'aluminicum, un précipité cristallin d'alun, qui se dépose rapidement par l'agitation de la liqueur.

Le *sulfure d'hydrogène* ne précipite même pas les solutions alcalines.

Les *sulfures alcalins* forment un précipité blanc d'alumine.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* donne, après quelque temps, un précipité blanc.

Digitized by Google

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS D'ALUMINICUM.

§ 1214. *Oxyde de nitryle et d'aluminicum* = $O^3\begin{cases}(AzO^2)^3\\Al^2\end{cases}$.

Il peut cristalliser par l'évaporation de sa dissolution, il est déliquescent, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

§ 1215. *Oxyde de sulfuryle et d'aluminicum* = $O^6\begin{cases}(SO^2)^3\\2\,Al^2\end{cases}$.

Ce sel est employé en teinture pour remplacer l'alun. On le prépare en grand en traitant les argiles les plus pures, comme le kaolin, par l'oxyde de sulfuryle. Ces argiles sont d'abord calcinées au rouge dans un four, pulvérisées, puis mêlées avec la moitié de leur poids d'oxyde de sulfuryle d'une densité de 1,45. On chauffe le mélange dans un autre four jusqu'à ce qu'il commence à se dégager des vapeurs acides. On retire alors la masse et on l'abandonne à elle-même pendant quelques jours. On la traite alors par l'eau qui dissout l'oxyde de sulfuryle et d'aluminicum; on la purifie du fer qui s'y trouve en y ajoutant du cyanure de ferrosum et de potassium $Cy^3\begin{cases}Fe\\K^2\end{cases}$, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité bleu. On évapore la liqueur, et le sel se dépose sous forme de petites paillettes cristallines qui ont pour formule :

$$O^6\begin{cases}(SO^2)^3\\2\,Al^2\end{cases} + 18\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Ce sel est soluble dans 2 fois son poids d'eau, il possède une saveur sucrée, astringente.

Lorsqu'on fait digérer la dissolution du sel neutre avec de l'alumine hydratée, on obtient un sel basique qui a pour formule :

$$O^9\begin{cases}(SO^2)^3\\4\,Al^2\end{cases}$$

Enfin, en versant de l'ammoniaque dans la dissolution du sel neutre, on obtient un précipité cristallin d'un autre sel basique que l'on rencontre dans la nature et dont la formule est :

$$O^4\begin{cases}SO^2\\2\,Al^2\end{cases} + 9\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

§ 1216. L'oxyde de sulfuryle et d'aluminicum fait la double décomposition avec les sels de sulfuryle alcalins, pour former des sels de sulfuryle doubles connus généralement sous le nom d'*aluns*. Leur composition est exprimée par les formules suivantes :

Alun de potasse. . . . . . $O^4\begin{cases}(SO^2)^2\\Al^2\\K\end{cases} + 12\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$

Alun de soude . . . . . . $O^4\left\{\begin{matrix}(SO^2)^2\\ Al^2\\ Na\end{matrix}\right. + 12O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.$

Alun ammoniacal . . . . . $O^4\left\{\begin{matrix}(SO^2)^2\\ Al^2\\ AzH^4\end{matrix}\right. + 12O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.$

Pour préparer ces composes, il suffit de faire un mélange des dissolutions concentrées des deux sels de sulfuryle et d'évaporer les liqueurs pour faire cristalliser le sel double. L'alun de potasse et l'alun ammoniacal, étant peu solubles, cristallisent facilement; l'alun de soude, au contraire, est très-soluble, mais comme il est insoluble dans l'alcool, on peut l'obtenir cristallisé en versant de l'alcool absolu dans sa solution concentrée, et en abandonnant la liqueur à elle-même pendant quelques jours, l'alcool s'empare de l'eau et le sel cristallise.

Ces trois aluns cristallisent en cube ou en octaèdre, ou bien en une combinaison de ces deux formes où la forme dominante est tantôt le cube et tantôt l'octaèdre. Le plus important de ces aluns est l'alun de potasse, il est employé comme mordant en peinture. On le prépare en grand :

1°. En grillant au contact de l'air des schistes argileux renfermant des pyrites de fer. On fait des tas formés de couches stratifiées de schistes et de houille maigre et l'on y met le feu. L'oxygène de l'air est absorbé et il se produit en même temps de l'oxyde de sulfuryle et de ferrosum et de l'oxyde de sulfuryle et d'aluminium. On lessive les cendres et on les soumet à l'évaporation. Le sel de fer cristallise le premier, tandis que le sel d'aluminium, beaucoup plus soluble, reste dans les eaux-mères. On le mélange avec de l'oxyde de sulfuryle et de potassium et on fait cristalliser.

2°. En Italie, on prépare un alun, connu sous le nom d'*alun de Rome*, en calcinant une roche nommée *alunite*.

L'alun de potasse est soluble dans 18,4 parties d'eau froide et seulement dans 0,75 parties d'eau à 100°. Par le refroidissement, il cristallise en octaèdre, et il a reçu le nom d'*alun octaédrique*. Si l'on verse de l'oxyde de carbonyle et de potassium dans une dissolution d'alun saturée à 50°, il se précipite de l'oxyde de sulfuryle et d'aluminium basique qui se redissout en agitant la liqueur. Si alors, on laisse refroidir, l'alun cristallise en cube, c'est l'*alun cubique*. L'alun cubique est plus estimé quo l'alun octaédrique par les teinturiers parce qu'il est plus pur, l'alun octaédrique renferme souvent de l'oxyde de sulfuryle et de ferrosum; or, l'alun ne cristallise en cube que dans les liqueurs renfermant un excès d'alumine et par suite privées de fer.

Quand on chauffe l'alun dans un creuset, il se fond d'abord dans son eau de cristallisation et se prend, par le refroidissement, en une masse vitreuse, appelée *alun de roche*. Si l'on chauffe davantage, il perd successivement son eau, la matière se boursouffle, s'élève au-dessus du creuset et l'alun anhydre reste enfin sous la forme d'une masse spongieuse qui a formé un champignon au-dessus du creuset (fig. 18). L'alun anhydre a b

Digitized by Google

sorbe l'eau rapidement, aussi l'emploie-t-on quelquefois pour cautériser. A la chaleur rouge, l'alun se décompose, il se dégage do l'anhydride de bisulfuryle et do l'oxygène et il reste un mélange d'alumine et d'oxyde de sulfuryle et de potassium.

Lorsqu'on calcine l'alun avec du charbon finement pulvérisé, ou mieux avec du noir do fumée, on obtient un résidu très-divisé composé d'alumine, de charbon et de sulfure de potassium. Ce résidu est un pyrophore qui prend feu spontanément dans l'air humide.

L'alun de potasse est employé comme mordant par les teinturiers, on s'en sert aussi dans l'impression des tissus, le collago des papiers, la clarification des eaux, etc.

§ 1217. On ne connait pas le sel de carbonyle.

§ 1218. *Oxydes de phosphoryle et d'aluminicum.* — Lorsqu'on verse un sel de phosphoryle alcalin dans un sel d'aluminicum, on obtient un précipité qui a pour formule $O^9\begin{cases}(PhO)^3\\ 2\,Al^2\\ H^3\end{cases}$. — Il est soluble dans les acides.

Si l'on précipite, par un excès d'ammoniaque, la dissolution acide de ce sel, lo précipité formé a pour formule $O^{21}\begin{cases}(PhO)^6\\ 8\,Al^2\end{cases}$. C'est un sel basique; on le rencontre dans la nature en combinaison avec du fluorure d'aluminicum, il constitue un minéral appelé *wawellite*. Sa composition est exprimée par la formule :

$$5\,O^{21}\begin{cases}(PhO)^6\\ 8.Al^2\end{cases} + 2\,Fl^2,Al^2 + 36\,O\begin{cases}H\\ H\end{cases}$$

C'est donc une combinaison du sel de phosphoryle avec du fluorure d'aluminicum.

§ 1219. *Oxydes de silicium et d'aluminicum.* — Ces sels se rencontrent dans la nature, ils constituent des roches très-abondantes, dont les principales sont connues sous les noms d'*argiles*, *schistes*, etc. Enfin, on trouve aussi dans la nature un grand nombre de sels de silicium d'alumine et d'autres bases. Nous allons passer rapidement en revuo tous ces minéraux.

§ 1220. *Sels de silicium simples.*

Kaolin $O^5\begin{cases}Si\\ Al^2\end{cases} + O\begin{cases}H\\ H\end{cases}$. C'est une argile très-pure, terreuse, blanche, décomposée par l'oxyde de sulfuryle. Elle constitue la terro à porcelaine. On s'en sert aussi commo matière décolorante. Lo kaolin provient do la décomposition des roches feldspathiques.

Roches argileuses. Les argiles sont des sels de silicium à radical aluminicum, contenant 25 à 27 pour 100 d'eau, on en distingue plusieurs espèces qui sont :

a. Les *argiles plastiques* ou *glaises*. Employées pour fabriquer les pipes et les produits réfractaires; elles forment avec l'eau une pâte tenace.



b. La *smectique*. Elle ne donne pas de pâte tenace avec l'eau. On la mélange avec la menu houille pour faire des boulettes.

c. La *terre à brique*.

d. Le *timon*. Sables dont les grains sont cimentés avec de l'argile.

e. La *marne*. C'est un mélange d'argile et de calcaire, de couleur d'un gris-bleuâtre ou blanchâtre, elle ne se délaye pas dans l'eau.

f. La *sanguine* ou l'*ocre*. C'est de l'argile colorée en rouge par de l'oxyde de ferricum.

Roches schisteuses. Ce sont des oxydes de silicium et d'aluminicum qui possèdent une texture feuilletée, elles comprennent :

a. Les *schistes proprement dits*. Ils ont la texture feuilletée imparfaite, leur couleur varie, ils sont gris, verdâtres ou noirs.

b. Les *phyllades* ou *ardoises*. Les ardoises ont la texture feuilletée parfaite, elles sont quelquefois compactes. Leur couleur varie, elles sont blanches, rouges, vertes, gris-bleuâtres. Le phyllade compacte blanc est appelé *coticule*, c'est la pierre à rasoir. On en fait aussi des appuis de fenêtres, des tables, des crayons, etc.

c. Le *calchiste*. C'est un schiste calcareux qui sert à la fabrication de la chaux hydraulique.

d. L'*ampélite* ou *schiste alunifère*. Il sert à fabriquer l'alun.

Distène ou *cyanite*. C'est un sel basique qui a pour formule $O^9 \begin{cases} Si^2 \\ 4\,Al^2 \end{cases}$; il possède une belle couleur bleu de ciel.

Allophane $= O^6 \begin{cases} Si^2 \\ Al^2 \\ H^3 \end{cases}$. Elle contient une quantité d'eau qui surpasse même 30 pour 100. Elle possède une texture compacte, une cassure conchoïdale, un éclat vitreux quelquefois résineux. Sa densité est de 2,1. Elle se prend en gelée par les acides. Elle est fort commune dans les gîtes métallifères.

Halloysite $= O^{12} \begin{cases} Si^4 \\ 3\,Al^2 \\ H^3 \end{cases}$. Cette substance qui renferme 5 pour 100 d'eau qu'elle perd par la calcination ; sa cassure est conchoïdale, son éclat mat, elle est tendre et se laisse rayer par l'ongle. Elle se forme en gelée par les acides. On la trouve dans les filons métallifères en rognons le plus souvent translucides, quelquefois opaques.

Lithomarche. C'est une argile à texture compacte, à cassure conchoïdale, d'une couleur jaunâtre, qui perd jusqu'à 27 pour 100 d'eau. Elle ne se délaye pas dans l'eau ; quand on la place dans ce liquide, elle se divise en petits fragments.

§ 1221. 2°. *Sels de silicium doubles*.

Oxydes de silicium, d'aluminicum et de potassium. Ces sels sont très-répandus dans la nature, ils constituent une grande partie de la croute du globe. Ses diverses variétés sont :

Digitized by Google

a. L'orthose $= O^{12}\begin{cases} Si^4 \\ Al^2 \\ K \\ H^8 \end{cases}$ — C'est la roche feldspathique la plus répandue.

Ce minéral cristallise en prisme rhombique ; il est rarement cristallisé. Sa texture est lamellaire, quand il est pur il est blanc, mais il est souvent coloré accidentellement en rouge, bleu et vert. Sa densité est 2,6; il est fusible en émail blanc sur les bords ; il est inattaquable par les acides. Il constitue l'élément essentiel du granit et entre dans la composition d'un grand nombre de roches.

b. Amphigène $= O^{12}\begin{cases} Si^4 \\ 3\,Al^2 \\ K^3 \end{cases}$. — On la trouve dans la lave du Vésuve cristallisée en trapézoèdre, elle a une texture compacte, un éclat un peu gras ; quand elle est pure elle est blanche ; elle est infusible.

c. Elæolithe $= O^9\begin{cases} Si^2 \\ 3\,Al^2 \\ K^3 \end{cases}$. — On la trouve en Norwége, elle est très-fusible, décomposée par les acides.

Oxydes de silicium, d'aluminicum et de sodium :

a. Albite $= O^{12}\begin{cases} Si^4 \\ Al^2 \\ Na \\ H^8 \end{cases}$. — C'est une roche feldspathique analogue à l'orthose, elle cristallise en prisme rhombique, elle est rarement cristallisée. Sa densité est 2,6; elle possède les mêmes propriétés que l'orthose.

b. Analcime $= O^{12}\begin{cases} Si^4 \\ 3\,Al^2 \\ Na^3 \end{cases} + 3\,O\begin{cases} H \\ H \end{cases}$. — Elle est isomorphe avec l'amphigène.

c. Mésotype $= O^8\begin{cases} Si^2 \\ 3\,Al^2 \\ Na \end{cases} + O\begin{cases} H \\ H \end{cases}$. — Elle cristallise en prisme rhombique.

Oxydes de silicium, d'aluminicum et de lithium.

Ces minéraux sont :

a. La *pétalite* $= O^{15}\begin{cases} Si^5 \\ Al^2 \\ Li \\ H^{14} \end{cases}$. — Minéral rare, blanc.

b. La *triphane* $= O^9\begin{cases} Si^3 \\ Al^2 \\ Li \\ H^5 \end{cases}$. — Il est très-fusible, inattaquable par les acides.

Oxydes de silicium, d'aluminicum et de baryum. — Ce minéral connu sous le nom d'*harmotome*, a pour formule $O^{30}\begin{cases} Si^{10} \\ 3\,Al^2 \\ Ba^3 \\ H^{18} \end{cases}$. Elle cristallise en prisme à 4 faces.

Digitized by Google

Oxydes de silicium, d'aluminicum et de calcium. — Ces composés sont très-nombreux, nous nous bornerons, pour la plupart, d'indiquer leurs formules typiques en renvoyant pour leurs propriétés à l'étude de la minéralogie.

a. Stilbite $= O^{12}\left\{\begin{matrix}Si^4\\ Al^2\\ Ca\\ H^8\end{matrix}\right.$ — Il correspond donc au feldspath.

b. Grossulaire $= O^6\left\{\begin{matrix}Si^2\\ Al^2\\ Ca^3\end{matrix}\right.$. — C'est un grenat à base de chaux, il est cristallisé en rhombododécaèdre, rouge, brun ou verdâtre, il est un peu attaqué par le chlorure d'hydrogène.

c. Andalousite $= O^{16}\left\{\begin{matrix}Si^4\\ 6\,Al^2\\ K\\ Ca\end{matrix}\right.$. — Elle cristallise en prisme rhombique, elle possède une couleur verte ou bleue, un éclat vitreux; sa densité est de 3,2, elle est infusible au chalumeau, inattaquable par les acides.

d. Zoisite ou *épidote* $= O^9\left\{\begin{matrix}Si^3\\ 2\,Al^2\\ Ca^3\end{matrix}\right.$. — Elle cristallise en prisme rhombique, rarement cristallisée, son éclat est gras, sa densité est de 3,3; elle est fusible, inattaquable par les acides.

e. Chabasie $= O^9\left\{\begin{matrix}Si^3\\ Al^2\\ Ca\\ H^5\end{matrix}\right.$ — Elle cristallise en rhomboèdre, elle est blanchâtre, fusible.

Parmi les autres sels de silicium doubles d'aluminicum nous citerons encore :

La *pyrophillite* $= O^{15}\left\{\begin{matrix}Si^5\\ 3\,Al^2\\ Mg\\ H^5\end{matrix}\right.$. — Minéral non cristallisé d'un éclat nacré qui, au feu du chalumeau, s'ouvre en éventail.

Le sel de silicium double d'aluminicum et de magnésium entre dans la composition de plusieurs minéraux, entr'autres le mica.

Almandine $= O^6\left\{\begin{matrix}Si^2\\ Al^2\\ Fe^3\end{matrix}\right.$.

Spessartine $= O^6\left\{\begin{matrix}Si^2\\ Al^2\\ Mn^3\end{matrix}\right.$.

Staurotide $= O^{12}\left\{\begin{matrix}Si^4\\ 2\,Al^2\\ 2\,Fe^2\end{matrix}\right.$.

Digitized by Google

Thallite $= O^9\left\{\begin{array}{l}Si^3\\ 2\,Al^2.\\ Fe^3\end{array}\right.$

Il existe encore une infinité d'autres sels de silicium d'alumine et d'autres bases dont les compositions sont assez complexes, tels sont : le *mica*, la *tourmaline*, le *topaze*, l'*ottrélite*, etc., dont l'étude nous entraînerait trop loin.

2°. — GROUPE GLUCINIQUE.

SELS DE GLUCINICUM.

§ 1222. Les sels de glucinicum dérivent des oxydes négatifs, en substituant à l'hydrogène basique le radical *glucinicum* (Gl^2 équiv. de H^3).

Ces sels ont une saveur astringente, ils ne donnent pas la perle bleue au chalumeau avec le sel de cobaltosum. Ils ne sont pas précipités par l'oxyde de sulfuryle et de potassium et par le cyanure de ferrosum et de potassium comme les sels d'aluminicum.

La *potasse*, la *soude*, et les *sels de carbonyle alcalins* les précipitent et le précipité est soluble dans un excès de réactif.

L'*ammoniaque* y donne un précipité blanc, gélatineux, même en présence d'un excès de sel d'ammonium.

L'*oxyde de carbonyle et d'ammonium* forme un précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.

Les *sels de carbonyle alcalins* les précipitent aussi, mais le précipité $O^6\left\{\begin{array}{l}(CO)^3\\ 2\,Gl^2\end{array}\right.$ est sensiblement soluble dans un excès de réactif.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE GLUCINICUM.

§ 1223. *Oxyde de sulfuryle et de glucinicum* $= O^6\left\{\begin{array}{l}(SO^2)^3\\ 2\,Gl^2.\end{array}\right.$

On l'obtient en beaux cristaux renfermant 12 molécules d'eau de cristallisation, en attaquant la glucine par l'oxyde de sulfuryle.

§ 1224. *Oxyde de carbonyle et de glucinicum* $= O^6\left\{\begin{array}{l}(CO)^3\\ 2\,Gl^2.\end{array}\right.$

On l'obtient en précipitant un sel de glucinicum par un sel de carbonyle alcalin. C'est un précipité volumineux, floconneux.

§ 1225. *Oxyde de silicium et de glucinicum.* — Il constitue un minéral très-rare, nommé *phénakite*, dont la composition est exprimée par la formule $O^6\left\{\begin{array}{l}Si^2\\ Gl^2.\\ H^3\end{array}\right.$ On connait, dans le règne minéral, plusieurs sels de silicium doubles renfermant de la glucine, ce sont :

1°. *Émeraude* $= O^{24}\begin{cases} Si^{8} \\ 2\,Al^{2} \\ Gl^{2} \\ H^{15} \end{cases}$. — Elle cristallise en prisme hexagonal.

Son éclat est vitreux, quand elle est pure elle est transparente, elle est souvent colorée en vert par de l'oxyde de chrômosum. L'émeraude pâle a reçu le nom d'*aigue-marine*. Elle est très-dure.

2°. *Euclase* $= O^{12}\begin{cases} Si^{4} \\ 2\,Al^{2} \\ Gl^{2} \\ H^{3} \end{cases}$. — C'est un minéral très-rare, qui cristallise

en prismes transparents, verdâtres, très-durs.

§ 1226. *Oxyde d'aluminicum et de glucinicum.* — Ce composé constitue un minéral appelé *cymophane* ou *chrysobéril*, c'est une des plus belles pierres précieuses. On peut lui assigner la formule $O^{21}\begin{cases} 12\,Al^{2} \\ 2\,Gl^{2} \end{cases}$; mais il renferme en outre des petites quantités d'oxyde de titanyle, de silice et d'oxyde de ferrosum.

3°. — GROUPE ZIRCONIQUE.

SELS DE ZIRCONICUM.

§ 1227. Ils dérivent des oxydes négatifs en remplaçant l'hydrogène basique par le radical *zirconicum* (Zr^{2} équiv. de H^{3}).

Ces sels possèdent aussi une saveur astrigente.

La *potasse* produit, dans la solution de ces sels, un précipité blanc de zircone insoluble dans un excès de précipitant.

L'*ammoniaque* donne le même précipité, il est insoluble dans l'ammoniaque et la potasse, il se dissout dans les sels de carbonyle alcalins acides.

Les *sels de carbonyle alcalins* forment un précipité blanc, un peu solùble dans un excès de réactif.

L'*oxyde de sulfuryle et de potassium* précipite les solutions concentrées après quelque temps, le précipité est peu soluble dans l'eau et les acides.

Le *sulfure d'hydrogène* ne les précipite pas, mais les *sulfures alcalins* produisent un précipité de zircone.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* ne donne pas de précipité.

Le *tannin* les précipite en jaune.

Ces sels diffèrent des sels d'aluminicum en ce que le précipité, obtenu par l'ammoniaque, est insoluble dans la potasse et les sels de carbonyle acides alcalins.

Digitized by Google

§ 1228. *Oxyde de sulfuryle et de zirconicum* $= O^6 \left\{ \begin{matrix} (SO^2)^3 \\ 2Zr^2 \end{matrix} \right.$

On l'obtient en faisant digérer la zircone avec do l'oxydo de sulfuryle étendu de son volume d'eau, évaporant et chauffant au rouge sombre pour chasser l'excès d'acide. Ce sel se dissout lentement dans l'eau froide, il se dissout plus facilement dans l'eau chaude. Au rouge il se fond dans son eau de cristallisation sans se décomposer, au rouge vif il se décompose.

4°. — GROUPE THORIQUE.

SELS DE THORICUM.

§ 1229. Les sels de thoricum dérivent des oxydes négatifs, en substituant à l'hydrogène basique le radical *thoricum* (Th^2 équiv. de H^3). Ils sont incolores, ils ont une saveur astringente.

Au *chalumeau*, avec le borax, la thorine donne une perle transparente, qui devient laiteuse par le refroidissement.

La *potasse* et l'*ammoniaque* produisent, dans la solution des sels de thoricum un précipité blanc de thorine, mais il est insoluble dans un excès de précipitant.

Les *sels de carbonyle alcalins* donnent un précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

L'*oxyde de sulfuryle et de potassium* en excès forme un précipité de sel de sulfuryle double insoluble dans une dissolution saturée d'oxyde de sulfuryle et de potassium.

L'*Oxyde d'oxalyle*, l'*oxyde de phosphoryle et de sodium* les précipitent en blanc.

Le *sulfure d'hydrogène* ne les précipite pas.

Le *sulfure d'ammonium hydraté* produit un précipité blanc de thorine hydratée.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* précipite ces sels en blanc.

Le *cyanure de ferricum et de potassium* ne les précipite pas.

L'*oxyde de sulfuryle et de thoricum* est moins soluble à chaud qu'à froid.

Les sels de thoricum diffèrent des sels d'aluminicum et des sels de glucinicum en ce que l'oxyde qu'on en précipite est insoluble dans la potasse.

Ils diffèrent des sels de zirconicum en ce qu'ils sont précipités en blanc par le cyanure de ferrosum et de potassium.

Enfin le sel de sulfuryle est moins soluble à chaud qu'à froid.

§ 1230. *Oxyde de sulfuryle et de thoricum* $= O^6 \left\{ \begin{matrix} (SO^2)^3 \\ 2Th^2 \end{matrix} \right.$

On l'obtient en attaquant la thorine réduite en poudre très-fine par l'oxyde de sulfuryle étendu de la moitié de son poids d'eau, et chauffant pour

chasser l'excès d'acide. C'est une poudre blanche plus soluble à froid qu'à chaud, insoluble dans l'alcool. Il forme avec l'oxyde de sulfuryle et de potassium un sel double dont la formule est représentée par $O^4\left\{\begin{matrix}(SO^2)^2\\ Th^2\\ K\end{matrix}\right.$. Il est soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud et il cristallise par le refroidissement; il est insoluble dans l'alcool.

5°, 6°, et 7°. — GROUPES YTTRIQUE, ERBIQUE ET TERBIQUE.

SELS D'YTTRICUM.

§ 1231. Ils s'obtiennent en remplaçant l'hydrogène basique des oxydes négatifs, par les radicaux *yttricum*, *erbicum* et *terbicum* (Yt^2, Er^2 et Te^2 équivalents de H^3).

La *potasse* et l'*ammoniaque* produisent, dans la solution de ces sels, un précipité blanc insoluble dans un excès de précipitant.

Les *sels de carbonyle acides alcalins* et celui *d'ammonium* donnent un précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

L'*oxyde d'oxalyle* forme un précipité blanc.

Le *sulfure d'ammonium* y produit un précipité d'oxyde; le *sulfure d'hydrogène* ne les précipite pas.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* les précipite en blanc, mais le *cyanure de ferricum et de potassium* ne les précipite pas.

Les sels d'yttricum diffèrent des sels de thoricum en ce que le sel de sulfuryle double de thoricum et de potassium est insoluble dans une dissolution saturée d'oxyde de sulfuryle et de potassium.

8°, 9°, 10°. — GROUPES LANTHANIQUE ET DIDYMIQUE.

SELS DE LANTHANICUM ET DE DIDYMICUM.

§ 1232. Ces sels ont une saveur sucrée, astringente.

Les *alcalis* et l'*ammoniaque* produisent, dans leur solution, un précipité blanc, volumineux, insoluble dans un excès de réactif.

Les *sels de carbonyle alcalins* donnent un précipité blanc, volumineux, insoluble dans un excès de précipitant.

L'*oxyde d'oxalyle* les précipite en blanc.

L'*oxyde de sulfuryle et de potassium* donne un précipité blanc, cristallin à peine soluble dans l'eau ; si la liqueur est étendue, le précipité ne se produit que par une agitation prolongée.

Le *sulfure d'ammonium* forme un précipité blanc sale. Le *sulfure d'hydrogène* ne les précipite pas.

Digitized by Google

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* les précipite en blanc ; ils ne sont pas précipités par le *cyanure de ferricum et de potassium.*

Les sels de didymicum ne sont pas précipités à froid par le sulfure d'ammonium, les sels de lanthanicum le sont.

B. — SÉRIE FERRIQUE.

§ 1233. Nous subdivisons cette série en 6 groupes correspondant aux groupes de la série ferrique des oxydes positifs triatomiques, ce sont :

1°. — Le *groupe ferrique.*
2°. — Le *groupe manganique.*
3°. — Le *groupe cérique.*
4°. — Le *groupe chrômique.*
5°. — Le *groupe cobaltique.*
6°. — Le *groupe nickelique.*

1°. — GROUPE FERRIQUE.

§ 1234. Ce groupe renferme un genre de sels connus généralement sous les noms de *sels de sesquioxyde de fer, sels ferriques*; nous les appelons *sels de ferricum.*

Les sels de ferricum dérivent des oxydes négatifs en remplaçant l'hydrogène basique par le radical ferricum (Fe^2 équivalent de H^3).

Ils se comportent au chalumeau comme les sels de ferrosum.

Lorsqu'ils sont anhydres, les sels de ferricum sont blancs, leur dissolution est rouge. Lorsqu'on les fait bouillir dans l'eau, ils se décomposent en sel basique qui se précipitent et en sel acide qui se dissout. Ils ont une saveur astringente.

La *potasse*, la *soude* et l'*ammoniaque* produisent, dans leur solution, un précipité brun, volumineux d'oxyde de ferricum $O^3\left\{\begin{matrix}Fe^2\\H^3\end{matrix}\right.$ insoluble dans un excès de réactif ; les sels d'ammonium n'empêchent pas cette précipitation.

Les *sels de carbonyle alcalins* y forment un précipité brun d'oxyde de carbonyle et de ferricum basique.

L'*oxyde de carbonyle et de baryum* les précipite complètement même à froid, c'est ce qui les distingue des sels de manganèse.

L'*oxyde de bisulfuryle* et une *lame de fer* ramènent ces sels à l'état de sels de ferrosum.

L'*oxyde de phosphoryle et de sodium* y donne un précipité blanc d'oxyde de phosphoryle et de ferricum soluble dans l'oxyde d'acétyle, et

dans l'ammoniaque en présence d'un excès de précipitanl. Le précipité devient brun en présence dés alcalis libres.

Le *sulfure d hydrogène* forme un précipité blanc laiteux de soufre et le sel est ramené à l'état de sel de ferrosum. (voir sulfure d'hydrogène).

Le *sulfure d ammonium hydraté* forme, dans leur solution, un précipité noir de sulfure de ferrosum. Si la quantité de sel est faible et le sulfure d'ammonium en excès la liqueur se colore d'abord en vert, et le précipité ne se produit qu'après quelque temps.

L'*oxyde d'oxalyle* colore leur solution en rouge.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* donne un précipité d'un beau bleu de cyanure insoluble dans le chlorure d'hydrogène, décomposé par la potasse.

Le *cyanure de ferricum et de potassium* ne les précipite pas. la liqueur se fonce un peu en couleur.

Le *sulfure de cyanogène et de potassium* $S\left\{\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right.$ produit, même dans les liqueurs très-étendues, une coloration rouge de sang, par suite de la formation du sulfure de cyanogène et de ferricum $S^3\left\{\begin{matrix}Cy^3\\Fe^2\end{matrix}\right.$

Le *tannin* y forme un précipité noir qui constitue l'encre ordinaire.

Les matières organiques et notamment l'albumine et l'acide tartrique empêchent souvent la précipitation des sels de ferricum par les réactifs ci-dessus. Dans ce cas, il faut au préalable détruire la matière organique par un grillage, puis redissoudre la masse dans le chlorure d'hydrogène.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE FERRICUM.

§ 1235. *Oxyde de nitryle et de ferricum* $= O^3\left\{\begin{matrix}(AzO^2)^3\\Fe^2\end{matrix}\right.$.

On l'obtient en dissolvant à chaud le fer dans l'oxydo de nitryle. Il est incolore ou un peu jaunâtre, très-solublo dans l'eau et l'alcool. La chaleur le décompose.

§ 1236. *Oxyde de sulfuryle et de ferricum* $= O^6\left\{\begin{matrix}(SO^2)^3\\2\,Fe^2\end{matrix}\right. + 9\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$.

On lo prépare en dissolvant l'oxyde de ferricum dans l'oxyde de sulfuryle et en chauffant doucement pour chasser l'excès d'acide sans aller jusqu'au rougo. Il est incolore, soluble dans l'eau, lorsqu'il est désséché il ne s'y dissout quo lentement, mais un peu d'oxyde de sulfurylo et de ferrosum hâte sa dissolution ; par uno longue ébullition, il se transforme en sel basique. Ce sel donne, par la distillation sèche, do l'anhydride do sulfuryle.

D'après Soubeiran, si l'on verse goutte à goutte un sel de carbonyle alcalin dans la dissolution de ce sel, il se produit un précipité qui paraît être

Digitized by Google

un sel de carbonyle et qui se redissout aussitôt avec effervescence et la liqueur devient foncée. Au bout de quelque temps, il se produit un précipité jaune d'un sel basique qui a pour formule $O^{10}\begin{cases}SO^2\\6\,Fe^2\end{cases} + 6\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$. Si l'on ajoute encore du sel alcalin, ce sel se décompose en partie, et par un excès du sel alcalin il se transforme complètement en oxyde de ferricum.

D'après Maus, si l'on fait digérer pendant longtemps le sel neutre avec de l'oxyde de ferricum, on obtient une liqueur rouge foncée qui, par l'évaporation, donne une masse qui constitue un sel basique dont la formule est représentée par $O^5\begin{cases}(SO^2)^2\\2\,Fe^2\end{cases}$.

D'après Soubeiran, si l'on fait bouillir une dissolution du sel de sulfuryle double de potassium et de ferricum, il se produit un précipité floconneux, jaune-rougeâtre d'un autre sel basique représenté par $O^4\begin{cases}SO^2\\2\,Fe^2\end{cases}$.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution du sel neutre, il se précipite un sel basique dont la composition est représentée par $O^{10}\begin{cases}SO^2\\6\,Fe^2\end{cases}$.

Enfin, lorsqu'on expose au contact de l'air une dissolution d'oxyde de sulfuryle et de ferrosum, il se produit un précipité couleur de rouille dont la formule est $O^7\begin{cases}SO^2\\4\,Fe^2\end{cases}$.

§ 1236. *Aluns de ferricum.* — De même que le sel d'aluminicum, l'oxyde de sulfuryle et de ferricum peut se combiner avec les sels de sulfuryle alcalins pour former des sels doubles ou aluns dont les formules sont représentées par :

Alun de potasse . . $O^4\begin{cases}(SO^2)^2\\Fe^2\\K\end{cases}$.

Alun de soude. . . $O^4\begin{cases}(SO^2)^2\\Fe^2\\Na\end{cases}$.

Alun d'ammoniaque. $O^4\begin{cases}(SO^2)^2\\Fe^2\\AzH^4\end{cases}$.

On les obtient en évaporant, à une basse température, une dissolution acide mixte des deux sels; le sel double cristallise en octaèdres qui ont une teinte violacée. La chaleur les décompose.

§ 1237. On ne connait pas le sel de carbonyle.

§ 1238. *Oxyde de phosphoryle et de ferricum.* — Lorsqu'on verse un sel de phosphoryle alcalin dans un sel de ferricum, on obtient un précipité de sel de phosphoryle basique dont la formule est représentée par $O^{13}\begin{cases}(PhO)^6\\4\,Fe^2\end{cases}$. C'est un précipité blanc, insoluble, inaltérable à l'air, qui renferme 4 molécules d'eau de cristallisation. On trouve ce sel dans certains minérais de fer, mais le fer qu'on en retire est de mauvaise qualité.

Digitized by Google

On trouve dans la nature un minéral auquel on a donné le nom de *delvauxine* et dont la formule est représentée par $O^{21}\left\{\begin{matrix}(PhO)^{4}\\ 10\,Fe^{2}\end{matrix}\right. + 24\,O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.$. Cette substance se présente sous la forme de rognons volumineux, à cassure conchoïdale, d'un éclat résineux, d'une couleur d'un brun-marron ou jaunâtre. Elle est ordinairement opaque, sa densité est de 1,85; elle est très-fragile ; quand on la met dans l'eau, elle pétille et ne fait pas pâte avec elle. Elle se dissout dans les acides et se prend quelquefois en gelée. Elle perd 40 pour 100 d'eau par la calcination.

§ 1239. *Oxyde d'arsényle et de ferricum.* — Lorsqu'on précipite un sel de ferricum par un sel d'arsényle alcalin, on obtient un sel basique qui a pour formule $O^{15}\left\{\begin{matrix}(AsO)^{6}\\ 4\,Fe^{2}\end{matrix}\right. + 12\,O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.$. C'est une poudre blanche, insoluble, qui perd 17,68 pour 100 d'eau par la chaleur en devenant rouge. Elle se dissout dans les acides.

§ 1240. *Oxyde d'arsénicum et de ferricum.* — On obtient un sel basique, en agitant une dissolution d'oxyde d'arsénicum avec de l'oxyde de ferricum récemment précipité.

§ 1241. *Oxyde de silicium et de ferricum.* — On ne connait qu'un sel de silicium simple qui a pour formule $O^{9}\left\{\begin{matrix}Si^{3}\\ Fe^{2}\\ H^{6}\end{matrix}\right.$, on le trouve dans la nature, il constitue un minéral appelé *anthosidérite*.

On rencontre dans la nature un assez grand nombre de sels de silicium double à base d'oxyde de ferricum et d'autres oxydes, parmi lesquels nous citerons :

a. La *mélanite* $= O^{6}\left\{\begin{matrix}Si^{2}\\ Fe^{2}\\ Ca^{3}\end{matrix}\right.$.

b. L'*achmite* $= O^{21}\left\{\begin{matrix}Si^{7}\\ 2\,Fe^{2}\\ Na^{3}\\ H^{12}\end{matrix}\right.$, il cristallise en prismes noirs.

c. L'*idocrase* $= O^{20}\left\{\begin{matrix}Si^{4}\\ Ca^{5}\\ Fe^{3}\\ 3\,Al^{2}\\ 3\,Fe^{2}\end{matrix}\right.$. Elle n'est pas cristallisée, il y en a des vertes, des bleues et des brunes. Elle a beaucoup d'analogies avec les grenats.

2°. — GROUPE MANGANIQUE.

§ 1242. Le groupe manganique renferme un genre de sels appelés *sels de manganicum;* ils sont appelés par les chimistes *sels de sesquioxyde de manganèse, sels manganiques.*

Digitized by Google

SELS DE MANGANICUM.

§ 1243. Les sels de manganicum dérivent des oxydes négatifs en remplaçant l'hydrogène basique par le radical manganicum (Mn^2 équivalent de H^3).

Ces sels sont très-peu connus et se décomposent très-facilement. Ils donnent, au chalumeau, les mêmes caractères que les sels de manganosum.

La *potasse*, la *soude*, l'*ammoniaque* et les *sels de carbonyle alcalins* produisent, dans leur solution, un précipité brun.

Le *sulfure d'hydrogène* y forme un précipité blanc laiteux de soufre, et le sel de manganicum est ramené à l'état de sel do manganosum.

Le *sulfure d'ammonium hydraté* y donne le même précipité que dans les sels de manganosum.

L'*oxyde de phosphoryle et de sodium* ne précipite que les dissolutions neutres

L'*oxyde d'oxalyle* ne les précipite pas.

§ 1244. On ne connaît guère que le sel de sulfuryle, que l'on obtient en faisant digérer l'oxyde de manganicum à froid avec do l'oxyde de sulfuryle concentré. Sa formule est représentée par $O^6\left\{\begin{matrix}(SO^2)^3\\ 2Mn^2\end{matrix}\right.$. Sa dissolution est d'un bleu violet, elle devient rouge par l'addition d'eau, elle est décolorée par l'anhydride de bisulfuryle. Ce sel forme aussi, avec les sels de sulfuryle alcalins, des aluns analogues aux aluns de ferricum.

3°. — GROUPE CÉRIQUE.

§ 1245. Ce groupe renferme un genre do sels analogues aux précédents, ce sont les *sels de céricum*. On les obtient en remplaçant l'hydrogène basique des acides par le radical *céricum* (Ce^2 épuiv. de H^3).

Ils ont beaucoup d'analogies avec les sels de ferricum, ils s'en distinguent par leur couleur jaune, quelquefois orange, et par leur saveur douce et très- astringente. Quand on les fait bouillir avec du chlorure d'hydrogène, ils dégagent du chlore et deviennent sels de cérosum. Les sulfures alcalins les précipitent en blanc.

§ 1246. *Oxyde de sulfuryle et de céricum* $= O^6\left\{\begin{matrix}(SO^2)^3\\ 2\,Ce^2\end{matrix}\right.$.

On obtient le sel neutre en dissolvant l'oxydo de céricum dans l'oxyde de sulfuryle étendu et faisant cristalliser par évaporation ; on obtient des cristaux d'un jaune-citron qui s'effleurissent et se décolorent à l'air.

Ce sel se combine avec les sels de sulfuryle alcalins pour donner des sels doubles ou aluns. Celui de potasse a pour formule $O^4\left\{\begin{matrix}(SO^2)^2\\ Ce^2\\ K\end{matrix}\right.$

Digitized by Google

4°. — GROUPE CHROMIQUE

§ 1247. Nous rangeons dans ce groupe un genre de sels que nous nommons *sels de chrômicum*.

SELS DE CHRÔMICUM.

§ 1248. Ils dérivent des oxydes négatifs en substituant à l'hydrogène basique le radical *chrômicum* (Cr^2 équiv. de H^3). On les appelle généralement *sels de sesqui-oxyde de chrôme*, *sels chrômiques*.

Ces sels sont verts, violets ou rouge carmin, ils possèdent une saveur douce. La chaleur décompose les sels formés par les acides volatils.

Les *alcalis* produisent, dans la solution des sels verts ou violets, un précipité vert-bleuâtre ($O^3\left\{\begin{matrix}Cr^2\\H^3\end{matrix}\right.$). Si l'on calcine ce précipité à l'air, il se transforme d'abord en oxyde brun, puis en anhydride de chrômyle insoluble dans les acides ; cette transformation a lieu avec incandescence.

L'*ammoniaque* donne, dans les solutions vertes ou violettes, un précipité gris-verdâtre ($O^3\left\{\begin{matrix}Cr^2\\H^3\end{matrix}\right.$), insoluble dans un excès de précipitant si c'est un sel vert, soluble si la solution est violette en donnant une liqueur rougeâtre. C'est pourquoi la liqueur, qui surnage le précipité, est rougeâtre s'il y a un excès d'ammoniaque, mais tout l'oxyde se précipite si l'on fait bouillir.

Les *sels de phosphoryle alcalins* forment, dans les solutions neutres bleues ou violettes, un précipité violacé soluble dans un excès de réactif. Les solutions vertes ne sont précipitées qu'à la longue et le précipité est vert, volumineux.

Les *sels de carbonyle alcalins* donnent un précipité verdâtre, soluble dans un excès de précipitant.

Le *sulfure d'hydrogène* ne les précipite pas, mais si la liqueur est acide il se précipite du soufre et le sel est ramené à l'état de sel de chrômosum.

Le *sulfure d'ammonium* produit un précipité verdâtre d'oxyde de chrômosum avec dégagement d'hydrogène.

Ces sels ne sont pas précipités par l'*oxyde d'oxalyle*, et par les *cyanures de ferrosum ou de ferricum et de potassium*.

Au *chalumeau*, sur le fil de platine avec le borax ou le sel de phosphore, dans les deux flammes, ces sels donnent une perle transparente colorée en vert émeraude.

§ 1249. *Oxyde de nitryle et de chrômicum* $= O^3\left\{\begin{matrix}(AzO^2)^3\\Cr^2\end{matrix}\right.$.

Digitized by Google

On l'obtient en dissolvant l'oxyde de chrômicum dans l'oxyde de nitrytrile. Il est vert, soluble dans l'eau.

§ 1250. *Oxyde de sulfuryle et de chrômicum* — $O^6\left\{\begin{matrix}(SO^2)^3\\2\,Cr^2\end{matrix}\right.$

Ce sel se présente sous trois modifications et avec trois couleurs différentes, le violet, le vert et le rouge.

a. — On obtient le violet, en abandonnant, pendant quelques semaines, dans un vase mal fermé, un mélange de 8 parties d'oxyde de chrômicum désséché à 100° et 8 à 10 parties d'oxyde de sulfuryle concentré. La dissolution, d'abord verte, bleuit peu à peu et dépose une masse cristalline d'un bleu-verdâtre. On dissout cette matière dans l'eau, et on y verse de l'alcool qui y produit un précipité cristallin violet. On dissout ce précipité dans de l'alcool très-faible et on abandonne la liqueur à elle-même. Il se dépose à la longue des cristaux octaëdriques reguliers qui ont pour formule $O^6\left\{\begin{matrix}(SO^2)^3\\2\,Cr^2\end{matrix}\right. + 15\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$.

b. — On prépare le sel vert, en dissolvant de l'oxyde de chrômicum dans de l'oxyde de sulfuryle concentré, à une température de 50° à 60°. On l'obtient aussi en chauffant une dissolution du sel violet, et évaporant rapidement. Le sel de sulfuryle vert est soluble dans l'alcool qu'il colore en bleu, tandis que le sel violet y est insoluble. La dissolution du sel vert n'est pas complètement précipitée à froid par les sels de baryum solubles, la décomposition n'est complète que si l'on fait bouillir la liqueur; le sel violet est complètement précipité à froid. Le sel vert a même composition que le violet, à 100° il perd 10 pour 100 d'eau.

c. — Si l'on chauffe le sel violet ou le sel vert à 200° avec un excès d'oxyde de sulfuryle, le mélange se fond et donne une masse translucide d'un jaune clair qui, par l'évaporation de l'excès d'acide, donne un résidu de couleur rouge, c'est le sel rouge; il est anhydre, insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans les acides et même l'eau régale.

§ 1251. *Aluns de chrôme.* L'oxyde de sulfuryle et de chrômicum fait aussi la double décomposition avec les sels de sulfuryle alcalins, pour former des aluns qui sont représentés par les formules :

Alun de potasse . . $O^4\left\{\begin{matrix}(SO^2)^2\\Cr^2\\K\end{matrix}\right. + 12\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$

Alun de soude. . . $O^4\left\{\begin{matrix}(SO^2)^2\\Cr^2\\Na\end{matrix}\right. + 12\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$

Alun d'ammoniaque. $O^4\left\{\begin{matrix}(SO^2)^2\\Cr^2\\AzH^4\end{matrix}\right. + 12\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$

On prépare l'alun de potasse en dissolvant 300 grammes d'oxyde de chrômyle et de potassium acide ($O^2\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\K\\H\end{matrix}\right.$) dans un litre d'eau auquel on

ajoute 500 grammes d'oxyde de sulfuryle. On chauffe la liqueur avec un corps réducteur comme le sucre, l'alcool, ou l'anhydride de bisulfuryle. Par évaporation, la liqueur dépose de gros cristaux octaëdriques d'un rouge violet foncé. Ce sel est soluble dans l'eau et la dissolution est d'un violet sale ; si on la chauffe à 80° elle devient verte et ne donne plus des cristaux d'alun par l'évaporation, mais bien une masse incristallisable qui possède la même composition que l'alun, et qui en a perdu les caractères. Le sel de sulfuryle vert en solution donne le même produit vert quand on l'évapore avec l'oxyde de sulfuryle et de potassium.

§ 1252. *Oxyde de carbonyle et de chrômicum.* Lorsqu'on précipite une dissolution d'un sel de chrômicum neutre par un sel de carbonyle alcalin, on obtient un précipité gris-verdâtre qui n'est pas le sel de carbonyle neutre, mais bien une combinaison de sel de carbonyle et d'oxyde dont la composition est exprimée par la formule $O^7\begin{cases}CO\\4\,Cr^2\end{cases} + O^7\begin{cases}4\,Cr^2\\H^2\end{cases} =$

$$O^{14}\begin{cases}CO\\8Cr^2.\\H^2\end{cases}$$

5° et 6°. — GROUPES COBALTIQUE, ET NICKELIQUE.

§ 1253. On ne connaît pas de sels formés par l'oxyde de cobalticum et par l'oxyde de nickelicum.

C. — SÉRIE PLATINIQUE.

§ 1254. Les sels de cette série sont très-peu connus.

DES SELS OXYGÉNÉS DONT LE RADICAL POSITIF EST UN RADICAL COMPOSÉ.

§ 1255. Les sels oxygénés que nous avons étudiés jusqu'à présent ont tous un radical simple pour radical positif ; mais nous savons que certains oxydes négatifs peuvent jouer le rôle de base vis-à-vis des acides forts, et les sels ainsi formés ont, pour radical positif, un radical composé qui est le plus souvent, le radical de l'oxyde négatif lui-même. On ne connaît que des sels oxygénés renfermant des radicaux composés monatomiques et biatomiques ; nous les subdiviserons donc en 2 grandes classes :

I. — Les *sels oxygénés à radical positif composé monatomique.*
II. — Les *sels oxygénés à radical positif composé biatomique.*

I. — *DES SELS OXYGÉNÉS A RADICAL POSITIF COMPOSÉ MONATOMIQUE.*

§ 1256. Cette catégorie de sels renferme une seule série que nous appelons *série antimonique*

SÉRIE ANTIMONIQUE.

§ 1257. Nous subdivisons cette série en 3 groupes :

1°. Le *groupe antimonique*.
2°. Le *groupe bismuthique*.
3°. Le *groupe uranique*.

1°. — GROUPE ANTIMONIQUE.

§ 1258. Le groupe antimonique contient un genre de sels que nous appelons *sels d'antimonyle*. Ils dérivent des oxydes négatifs, en remplaçant l'hydrogène basique par le radical *antimonyle* (SbO). Ces sels sont formés par la double décomposition des acides forts et de l'oxyde d'antimonicum ($O^3\begin{cases}Sb\\Sb\end{cases}$); nous avons dit au § 480 que, dans ce cas, il se comporte comme un base monatomique, et que nous le considérions comme un oxyde du radical antimonyle $O\begin{cases}SbO\\SbO\end{cases}$. Le même radical peut aussi fonctionner comme radical triatomique, comme dans l'oxyde d'antimonyle, mais alors il est électro-négatif.

Les sels d'antimonyle sont décomposés par l'eau en sel acide soluble et sel basique ou neutre insolubles; mais il suffit d'ajouter à l'eau du chlorure d'hydrogène ou de l'acide tartrique, pour empêcher cette décomposition. Ils sont décomposés par la chaleur.

Au *chalumeau*, sur le charbon dans la flamme intérieure avec la soude, ils donnent un grain métallique d'antimoine, il se dégage des vapeurs blanches d'anhydride d'antimonicum dont une partie se dépose sous la forme d'un enduit blanc sur le charbon.

La *potasse* et l'*ammoniaque* produisent, dans la solution de ces sels, un précipité blanc d'oxyde d'antimonicum soluble dans excès de potasse et et insoluble dans l'ammoniaque.

Les *sels de carbonyle alcalins* donnent le même précipité avec dégagement d'anhydride de carbonyle, et insoluble dans un excès de précipitant.

Le *sulfure d'hydrogène* forme, dans les solutions acides, un précipité jaune orangé de sulfure d'antimonicum $S^3\begin{cases}Sb\\Sb\end{cases}$; il précipite incomplètement les solutions neutres, et il ne précipite pas les solutions alcalines.

Le *sulfure d'ammonium hydraté* produit le même précipité, mais il est soluble dans un excès de réactif.

Le *zinc* précipite l'antimoine en poudre noire de ses dissolutions salines.

Les sels d'antimonyle donnent, dans l'appareil de Marsch, des taches

noires miroitantes semblables à celles qui sont produites par l'anhydride d'arsénicum.

Le *tannin* précipite en blanc les sels d'antimonyle.

ETUDE DES PRINCIPAUX SELS D'ANTIMONYLE.

§ 1259. *Oxyde de nitryle et d'antimonyle* — $O^3\begin{cases}(AzO^2)^2\\ 4\ SbO\end{cases}$

On obtient ce sel basique en traitant l'anhydride d'antimonicum à froid par l'oxyde de nitryle, et en ajoutant de l'eau à la dissolution, le sel basique se précipite en paillettes cristallines d'un aspect nacré.

§ 1260. *Oxyde de sulfuryle et d'antimonyle* $= O^2\begin{cases}SO^2\\ 2\ SbO\end{cases}$

Lorsqu'on traite le chlorure d'antimonyle Cl,SbO par l'oxyde de sulfuryle concentré, il se dégage du chlorure d'hydrogène et il se dépose des aiguilles cristallines d'un sel de sulfuryle acide représenté par la formule $O^4\begin{cases}(SO^2)^2\\ SbO\\ H^3\end{cases}$

Lorsqu'on traite l'anhydride d'antimonicum par l'oxyde de bioxysulfuryle, on obtient des petits cristaux brillants d'un autre sel acide $O^2\begin{cases}SO^2\\ SbO.\\ H\end{cases}$

Enfin, en faisant agir de l'eau chaude sur les deux sels précédents, il se dépose une substance blanche qui est le sel neutre $O^2\begin{cases}SO^2\\ 2\ SbO.\end{cases}$

Les autres sels d'antimonyle sont peu connus.

2°. — GROUPE BISMUTHIQUE.

§ 1261. Nous rangeons dans ce groupe les sels qui sont formés par l'oxyde de bismuthicum, ce sont les *sels de bismuthyle*. Ils sont analogues aux sels d'antimonyle.

SELS DE BISMUTHYLE.

§ 1262. Les sels de bismuthyle dérivent des oxydes négatifs en remplaçant l'hydrogène basique par le radical bismuthyle (BiO).

Les sels de bismuthyle sont décomposés par une grande quantité d'eau, il se produit un sel basique ou un sel neutre insoluble et un sel acide soluble, un excès d'acide empêche cette décomposition. Ils se distinguent des sels d'antimonyle en ce qu'ils sont insolubles dans l'acide tartrique. Ces sels sont décomposés par la chaleur rouge.

Au *chalumeau*, sur le charbon avec la soude, ils donnent des grains métalliques, cassants, avec un enduit jaune sur le charbon.

Digitized by Google

La *potasse* et l'*ammoniaque* donnent, dans la solution des sels de bismuthyle, un précipité blanc d'oxyde de bismuthicum ($O^3\left\{\begin{matrix}Bi\\H^3\end{matrix}\right.$) ou de sous-sels, insoluble dans un excès de précipitant, et qui devient jaune par l'ébullition.

Les *sels de carbonyle alcalins* donnent un précipité blanc d'oxyde de carbonyle et de bismuthyle insoluble dans un excès de réactif.

L'*oxyde de chrômyle et de potassium* y forme un précipité jaune d'oxyde de chrômyle et de bismuthyle insoluble dans la potasse mais soluble dans l'oxyde de nitryle dilué, c'est ce qui le distingue de l'oxyde de chrômyle et de plomb.

Le *sulfure d'hydrogène* et le *sulfure d'ammonium hydraté* produisent un precipité noir de sulfure insoluble dans les alcalis et les sulfures alcalins, et qui est décomposé et dissous par l'oxyde de nitryle concentré et bouillant.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* forme un précipité blanc insoluble dans le chlorure d'hydrogène. Le *cyanure de ferricum et de potassium* un précipité jaune sale insoluble dans le chlorure d'hydrogène.

Le *zinc* et le *cuivre* en précipitent du bismuth en masse spongieuse noire.

Le *tannin* précipite en jaune orangé les sels de bismuthyle.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE BISMUTHYLE.

§ 1263. *Oxyde de nitryle et de bismuthyle.* — Lorsqu'on dissout le bismuth dans l'oxyde de nitryle, on obtient, par l'évaporation, de gros cristaux incolores d'un sel qui a pour formule $O^3\left\{\begin{matrix}(AzO^2)^3\\BiO\\H^2\end{matrix}\right. + 1/2\ O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$. Ce sel est déliquescent, une petite quantité d'eau le dissout sans altération, mais une plus grande quantité d'eau le décompose et il se précipite un sel basique qui est connu généralement sous le nom de *blanc de fard*, et dont la composition varie avec la quantité d'eau employée. Ce corps est employé pour blanchir la peau, mais il a l'inconvénient de noircir par le sulfure d'hydrogène.

§ 1264. *Oxyde de sulfuryle et de bismuthyle.* — Lorsqu'on chauffe du bismuth en poudre fine avec de l'oxyde de sulfuryle concentré, il se dégage de l'anhydride de bisulfuryle et il se dépose une poudre blanche, insoluble d'un sel acide $O^6\left\{\begin{matrix}(SO^2)^3\\2\ BiO\\H^4\end{matrix}\right.$. Ce sel, traité par l'eau, se décompose en un sel tres-acide qui se dissout et en sel neutre $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\2\ BiO\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$ qui reste

Digitized by Google

1265 *Oxyde de carbonyle et de bismuthyle* $= O^2 \begin{cases} CO \\ 2\,BiO \end{cases}$

On l'obtient en versant un sel de carbonyle alcalin dans une dissolution acide d'oxyde de nitryle et de bismuthyle. C'est un précipité blanc, qui se décompose par la chaleur en anhydride de carbonyle et anhydride de bismuthicum.

3°. — GROUPE URANIQUE.

§ 1266. Le groupe uranique renferme un genre de sels connus sous les noms de *sels de sesqui-oxyde d'uranium, sels uraniques* et que nous appelons *sels d'uranyle*. On les obtient en remplaçant l'hydrogène basique des oxydes négatifs par le radical *uranyle* (UrO équiv. de H). La dissolution de ces sels est jaune.

Les *alcalis* et l'*ammoniaque* y forment un précipité jaune d'une combinaison de l'oxyde d'uranyle et de l'alcali.

Les *sels de carbonyle alcalins* y produisent un précipité jaune de sel de carbonyle double, soluble dans un excès de réactif.

Le *sulfure d'hydrogène* ne les précipite pas, mais les *sulfures alcalins* les précipitent en jaune brun.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* y donne un précipité rougebrunâtre.

§ 1267. Nous avons vu au § 688 que les sels formés par l'oxyde d'uranicum ne renferment pas les mêmes proportions de bases que les sels des autres groupes de cette série, et que pour expliquer cette anomalie, Péligot considère cet oxyde comme l'oxyde d'un radical Ur^2O qu'il appelle *uranyle*. Cette hypothèse, généralement admise aujourd'hui, rapproche l'uranium, de l'antimoine et du bismuth, il suffit pour cela de doubler le poids atomique de l'uranium qui serait alors 120,06.

Le radicale uranylo serait représenté par UrO et les sels d'uranyle aurait une composition semblable aux sels d'antimonyle et aux sels de bismuthyle. L'anhydride d'uranicum serait représenté par une formule analogue à celle de l'anhydride d'antimonicum et de l'anhydride de bismuthicum, c'est-à-dire par $O^3 \begin{cases} Ur \\ Ur \end{cases}$.

Nous admettrons cette composition dans les formules des sels formés par cette oxyde, en admettant 120,06 pour le poids atomique de l'uranium.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS D'URANYLE.

§ 1268. *Oxyde de nitryle et d'uranyle* $= O \begin{cases} AzO^2 \\ UrO \end{cases} + 3\,O \begin{cases} H \\ H \end{cases}$.

On retire ce composé de la *pechblende* qui renferme 75 à 80 pour cent d'oxyde d'uranicum mélangé de beaucoup d'autres corps. On chauffe ce

Digitized by Google

minérai au rouge et on le plonge dans l'eau froide pour l'étonner et faciliter sa pulvérisation. On le grille pour chasser une partie de l'arsenic, puis on le traite par l'oxyde de nitryle qui le dissout très-facilement; on évapore à sec, puis on reprend par l'eau. Il reste un résidu rouge qui renferme de l'oxyde de sulfuryle et de plomb et de l'anhydride de ferricum. On fait passer, dans la liqueur, un courant de sulfure d'hydrogène qui précipite le plomb, le bismuth et l'arsenic à l'état de sulfure. On filtre et on fait cristalliser la liqueur par évaporation; on recueille sur un entonnoir les cristaux jaunes d'oxyde de nitryle et d'uranyle pour les laisser égoutter, on les introduit dans un flacon et on les traite par l'éther qui ne dissout que ce sel. On décante cette dissolution et on y ajoute 2 à 3 fois son volume d'eau qui dissout le sel d'uranyle, tandis que l'éther qui surnage peut encore servir à traiter de nouveaux cristaux. La dissolution aqueuse donne, par l'évaporation, des cristaux du sel d'uranyle pur.

L'oxyde de nitryle et d'uranyle forme de beaux cristaux jaunes présentant des reflets verts. Par la chaleur, il fond dans son eau de cristallisation qu'il abandonne presqu'entièrement; par la calcination, il se décompose et il reste de l'anhydride d'uranicum.

M. Niepce de Saint-Victor a proposé l'emploi de ce sel en photographie pour tirer des épreuves positifs sur papier. On trempe le papier dans une dissolution à 20 pour 100 de ce sel, on le dessèche dans l'obscurité, puis on expose cette feuille sous un négatif pendant une à dix minutes au soleil. Il se fait une apparence d'image que l'on développe en plongeant la feuille dans un bain à 6 pour 100 d'oxyde de nitryle et d'argenticum. Au bout de 30 à 40 minutes l'image est développée; on la lave à plusieurs eaux et on la vire au moyen du bain d'or ordinaire. Sous l'impression de la lumière, le sel d'uranyle subit une altération telle, que l'uranium est précipité par le sel d'argent en couche plus ou moins mince sur le papier.

§ 1269. *Oxyde de sulfuryle et d'uranyle* $= O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ 2\,UrO \end{matrix}\right.$

On le prépare en décomposant le sel de nitryle par l'oxyde de sulfuryle. Ce sel peut se combiner avec les sels de sulfuryle alcalins pour former des sels doubles cristallisables; celui de potassium a pour formule $O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ UrO \\ K \end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.$.

§ 1270. *Oxyde de phosphoryle et d'uranyle.* — On trouve dans la nature un minéral appelé *uranite*, qui est un sel de phosphoryle double d'uranyle et de calcium, sa formule est représentée par $O^3\left\{\begin{matrix} PhO \\ 2\,UrO \\ Ca \end{matrix}\right. + 4\,O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.$

Il se présente en lames cristallines jaunes, à reflets verdâtres; on le trouve dans les environs d'Autun.

Digitized by Google

II. — *DES SELS OXYGÉNÉS A RADICAL POSITIF COMPOSÉ BIATOMIQUE.*

§ 1271. Ces sels sont formés par la double décomposition des oxydes négatifs biatomiques avec les acides forts vis-à-vis desquels les premiers peuvent jouer le rôle de base. Ces sels ont donc pour radical positif les radicaux chrômyle, vanadyle, tungstyle, molybdyle, stannyle, titanyle, etc. Nous les diviserons en 2 séries :

A. — La *série chrômique*.
B. — La *série stannique*.

A. — SÉRIE CHROMIQUE.

§ 1272. Cette série comprend les sels qui ont pour radical positif les radicaux *chrômyle, vanadyle, molybdyle* et *tungstyle*, et que nous appelons :

a. — *Sels de chrômyle*.
b. — *Sels de vanadyle*.
c. — *Sels de molybdyle*.
d. — *Sels de tungstyle*.

a. — SELS DE CHRÔMYLE.

§ 1273. — Ces sels sont encore peu connus, on ne connait guère que l'oxyde de sulfuryle et de chrômyle $O^3\left\{\begin{matrix}SO^2\\ Cr^2O^2\\ H^2\end{matrix}\right.$, dont l'anhydride est $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\ Cr^2O^2\end{matrix}\right.$. Nous avons étudié ce sel au § 425 sous le nom *d'oxyde de chrômo-sulfuryle*.

b. — SELS DE VANADYLE.

§ 1274. — Ces sels sont formés par la substitution du radical *vanadyle* (Vd^2O^2) à l'hydrogène basique des oxydes négatifs.

Ils sont rouges ou jaunes; ils possèdent une saveur astrigente. Leur dissolution se décolore quand on la chauffe ; au contact de l'air ces dissolutions verdissent. Ces sels sont ramenés au bleu par la plupart des corps désoxydants, comme le sulfure d'hydrogène, l'alcool, le sucre, plusieurs acides organiques, etc. (§428).

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* les précipite en vert.

Digitized by Google

§ 1275. — *Oxyde de sulfuryle et de vanadyle.* — Lorsqu'on dissout l'oxyde de vanadyle dans l'oxyde de sulfuryle étendu de son poids d'eau, on obtient, par l'évaporation à une douce chaleur, des paillettes cristallines d'un brun-rougeâtre du sel acide $O^6\left\{\begin{array}{l}(SO^2)^3\\ Vd^2O^2\\ H^4\end{array}\right.$. Il est très-déliquescent, sa dissolution est jaune, losqu'on la chauffe à l'ébullition elle dépose une masse rouge qui est l'autre sel acide $O^4\left\{\begin{array}{l}(SO^2)^2\\ Vd^2O^2\\ H^2\end{array}\right.$.

Lorsqu'on ajoute, à une dissolution d'oxyde de vanadyle et de potassium, de l'oxyde de sulfuryle en quantité nécessaire, il se dépose par l'évaporation des petits grains jaunes peu solubles d'un sel double $O^8\left\{\begin{array}{l}(SO^2)^4\\ Vd^2O^2\\ K^2\\ H^4\end{array}\right.$

Les autres sels sont peu connus.

3°. — GROUPE MOLYBDIQUE.

§ 1276. Les sels de ce groupe sont formés en substituant le radical *molybdyle* (Mo^2O^2) à l'hydrogène basique des oxydes négatifs.

L'oxyde de molybdyle se dissout assez facilement dans les acides lorsqu'il n'a pas été calciné. C'est ainsi qu'il se dissout dans l'oxyde de sulfuryle, l'oxyde de phosphoryle, l'oxyde d'arsényle et l'oxyde de bore. Ces dissolutions sont jaunes et par l'évaporation, elles donnent des sels incristallisables d'un jaune citron, qui se décomposent et bleuissent par l'ébullition.

Ces sels n'ont pas encore été bien examinés.

4°. — GROUPE TUNGSTIQUE.

§ 1277. Nous avons vu, au § 432, que l'oxyde de tungstyle peut faire la double décomposition avec les oxydes négatifs, pour former des sels analogues à ceux que forme l'oxyde de chrômyle dans les mêmes circonstances.

B. — SÉRIE STANNIQUE.

§ 1278. Nous rangeons dans cette série les sels formés par la double décomposition des oxydes négatifs de la série stannique avec les acides forts vis-à-vis desquels les premiers jouent le rôle de base. Nous les divisons en sept groupes correspondant aux groupes des oxydes négatifs bibasiques de la série stannique, mais les sels formés par l'oxyde de stannyle et par l'oxyde de titanyle ont seuls été un peu examinés.

GROUPE STANNIQUE.

§ 1279. Nous rangeons dans ce groupe les sels dans lesquels le radical *stannyle* constitue le radical positif, ce sont les *sels de stannyle.*

SELS DE STANNYLE.

§ 1280. Les sels de stannyle dérivent des oxydes négatifs, en remplaçant l'hydrogène basique par le radical *stannyle* (Sn^2O).

Ces sels sont incolores, ils rougissent la teinture bleue de tournesol.

Les *alcalis* et l'*ammoniaque* produisent, dans leur solution, un précipité blanc d'oxyde de stannyle, soluble dans un excès de réactif et dans les acides.

Les *sels de carbonyle alcalins* donnent un précipité blanc insoluble dans un excès de précipitant. Ce précipité ainsi que le précédent deviennent insolubles dans les alcalis et les acides lorsqu'ils sont calcinés; on les rend solubles en les calcinant avec un sel de carbonyle alcalin.

Le *sulfure d'hydrogène* forme, dans les solutions neutres et acides, un précipité jaune de sulfure d'étain ($S\left\{\begin{matrix}Sn\\Sn\end{matrix}\right.$) surtout à chaud. Il ne précipite pas les solutions alcalines. Ce précipité est transformé en oxyde de stannyle par l'oxyde de nitryle.

Le *sulfure d'ammonium* donne le même précipité, mais il est soluble dans un excès de réactif.

Le *cyanure de ferrosum et de potassium* produit, après quelque temps, un précipité blanc gélatineux.

Le *cyanure de ferricum et de potassium* ainsi que le *chlorure d'or* ne les précipitent pas.

Le *fer* et le *zinc* produisent un précipité d'étain métallique dans les liqueurs qui ne renferment pas d'oxyde de nitryle. S'il y a de l'oxyde de nitryle, il se précipite, sur le zinc, de l'oxyde de stannyle blanc pur ou mélangé d'étain métallique

Le *tannin* les précipite en blanc, mais lentement.

Les réactions que nous venons d'examiner se rapportent au chlorure de chloro-stannyle Cl^2,Sn^2Cl^2 seul composé soluble, correspondant à l'oxyde de stannyle qui ait été étudié.

Nous avons vu au § 442 que l'oxyde de stannyle encore humide se dissout dans l'oxyde de nitryle et dans l'oxyde de sulfuryle même étendu, mais la composition des sels ainsi obtenus n'a pas encore été bien examinée.

Les formules correspondant aux sels neutres seraient $O^2\left\{\begin{matrix}(AzO^2)^2\\Sn^2O\end{matrix}\right.$ et $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Sn^2O\end{matrix}\right.$.

§ 1281. Lorsque l'oxyde de titanyle n'a pas été calciné, il se dissou facilement dans les acides, cependant l'oxyde de sulfuryle concentré et bouillant le dissout même lorsqu'il a été chauffé au rouge, et après l'évaporation à sec de la dissolution, il reste une masse saline qui est une combinaison d'oxyde de sulfuryle et d'oxyde de titanyle à laquelle Berzélius attribue la formule $Ti^2O^2, 2\ SO^3$, ce serait donc un sel acide dont la composition typique serait représentée par $O^4\begin{cases}(SO^2)^2\\ Ti^2O\\ H^2\end{cases}$ et dont le sel neutre serait $O^2\begin{cases}SO^2\\ Ti^2O\end{cases}$.

B. — DES SULFURES.

§ 1282. Les sulfures dérivent du type eau, en remplaçant le radical oxygène par le radical soufre, et le radical hydrogène par un autre radical. Les sulfures présentent une grande analogie avec les oxydes sous le rapport de leur mode de formation, à chaque oxyde correspond un sulfure que l'on obtient en remplaçant l'oxygène de l'oxyde par une quantité équivalente de soufre. Si un oxyde ne trouve pas son correspondant dans les sulfures on peut assurer qu'il doit exister, mais que l'on ne connait pas son mode de préparation. Nous diviserons donc les sulfures en quatre classes comme les oxydes, suivant la nature du radical substitué à l'hydrogène:

I. — Les *sulfures négatifs.*
II — Les *sulfures positifs.*
III. — Les *sulfures intermédiaires* ou *sels sulfurés.*
IV. — Les *sulfures indifférents* ou *sursulfures.*

Les observations que nous avons présentées au § 299 concernant les oxydes s'appliquent aussi aux sulfures ; cette division en sulfures négatifs et sulfures positifs est purement conventionnelle, il n'existe pas de ligne de démarcation entre les deux et le passage des sulfures négatifs aux sulfures positifs a lieu par une transition insensible, ils forment une échelle correspondant à celle des oxydes et que nous développerons à la fin du cours.

L'*eau* ou *oxyde d'hydrogène* trouve son correspondant dans le *sulfure d'hydrogène* $S\begin{cases}H\\ H\end{cases}$ dont la molécule dérive de celle de l'eau, en rempla-

Digitized by Google

çant l'atome d'oxygène par un atome de soufre. Ce composé constitue donc un type duquel on peut faire dériver la formule de tous les sulfures. De même que l'eau, le sulfure d'hydrogène doit être placé dans les sulfures positifs à coté du sulfure de potassium ; mais les considérations, qui nous ont engagé à commencer l'étude des oxydes par celle de l'eau, nous obligent aussi à commencer l'étude des sulfures par le sulfure d'hydrogène, sa place n'en reste pas moins marquée dans la série des sulfures.

SULFURE D'HYDROGÈNE.

§ 1283. La molécule du sulfure d'hydrogène représentant deux volumes, est exprimée par :

$$S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Elle dérive de la molécule de l'eau en remplaçant le radical oxygène por le radical soufre.

Ce composé est appelé par les chimistes : *acide sulfehydrique, sulfide hydrique, hydrogène sulfuré*.

§ 1284. *Analyse du sulfure d'hydrogène.* — Pour déterminer la composition du sulfure d'hydrogène, on introduit, dans une cloche courbe (fig 19) sur le mercure, un certain volume de gaz et un morceau d'étain, on chauffe celui-ci avec une lampe à alcool. L'étain s'empare du soufre pour former du sulfure d'étain, et il reste de l'hydrogène pur. Le volume de gaz n'ayant pas changé, on en déduit que 2 volumes de sulfure d'hydrogène renferment 2 volumes d'hydrogène. Or si, de la densité du sulfure d'hydrogène 1,1912, on retranche celle de l'hydrogène 0,0692, il reste 1,1220 quantité qui représente à peu près 1/6 de la densité de la vapeur de soufre = 1,109.

On en déduit donc que 2 volumes de sulfure d'hydrogène est composé de 2 volumes d'hydrogène et 1/3 volume de vapeur de soufre.

Nous venons de voir que le poids 1,1912 de sulfure d'hydrogène renferme :

Hydrogène. . . .	0,0692
Soufre.	1,1220
	1,1912

En rapportant cette composition à 100 parties, on a :

Hydrogène. . . .	5,81
Soufre.	94,19
	100,00

Digitized by Google

Si l'on détermine quelle est la quantité d'hydrogène qui y est combinée à 1 atome ou 32,42 de soufre, on trouve que c'est 2. On en conclut donc que le sulfure d'hydrogène est formé de 1 atome de soufre et 2 atomes d'hydrogène. On ne se sert pas du potassium pour cette analyse, comme pour déterminer la composition des autres composés de l'hydrogène, parce que le potassium ne décompose le sulfure d'hydrogène qu'incomplètement en formant du sulfure de potassium hydraté.

§ 1285. *Préparation.* — On retire le sulfure d'hydrogène des sulfures positifs, en les traitant par l'oxyde de sulfuryle ou le chlorure d'hydrogène. On le prépare ordinairement par un des deux procédés suivants :

1°. On décompose le sulfure d'antimonicum ($S^3\left\{\begin{matrix}Sb\\Sb\end{matrix}\right.$) en poudre fine, par le chlorure d'hydrogène, dans un ballon en verre que l'on chauffe légèrement (fig. 20).

$$S^3\left\{\begin{matrix}Sb\\Sb\end{matrix}\right. + 6\,Cl,H = 3\,S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + 2\,Cl^3,Sb$$

Chlorure d'antimonicum.

Le gaz se lave dans un flacon à 3 tubulures contenant un peu d'eau. On le recueille sur la cuve à mercure, ou sur de l'eau saturée de sel marin. On emploie ce procédé lorsqu'on veut obtenir du sulfure d'hydrogène pur exempt d'hydrogène.

2°. On traite le sulfure de ferrosum par de l'oxyde de sulfuryle étendu d'eau, la réaction a lieu à froid, il se produit de l'oxyde de sulfuryle et de ferrosum et du sulfure d'hydrogène :

$$S\left\{\begin{matrix}Fe\\Fe\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Fe^2\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

On place le sulfure de ferrosum en morceaux dans un flacon à deux tubulures (fig. 21) et l'on verse par dessus un peu d'eau. On ajoute l'oxyde de sulfuryle par un tube à entonnoir.

Le sulfure de ferrosum contient toujours un peu de fer métallique qui, en présence de l'oxyde de sulfuryle, donne de l'hydrogène qui se mélange au sulfure d'hydrogène. Dans beaucoup de cas, la présence de l'hydrogène est sans inconvénients.

§ 1286. *Propriétés physiques.* — Le sulfure d'hydrogène est un gaz incolore, d'une densité égale à 1,1912, 1 litre de ce gaz pèse donc 1,640 grammes.

C'est un gaz coërcible, qui peut se liquéfier sous une pression de 17 atmosphères à la température de 9°. Pour obtenir ce liquide, on prend un petit ballon dont le col possède une partie étranglée *a b* (fig. 22,) à parois assez épaisses et maintenu par un mélange réfrigérant. On le fait

Digitized by Google

communiquer avec une pompe aspirante et foulante, au moyen de laquelle on comprime le gaz dans le ballon. On règle le nombre de coups de piston sur la quantité de gaz que dégage l'appareil. Le gaz comprimé se liquéfie, et lorsque le ballon est plein aux 2/3 environ, on le ferme hermétiquement. Mais comme la pression intérieure empêcherait d'opérer cette fermeture avec la lampe, on place dans le col du ballon *b c* une boulette de mastic avant d'adapter le tube à la tubulure de la pompe. Cette boulette ne gêne pas le passage du gaz, et pour fermer l'appareil, il suffit de la fondre, puis de donner un coup de piston qui fasse descendre le mastic fondu dans la partie étranglée *a b*, où il se solidifie, et qu'il ferme hermétiquement.

On obtient également du sulfure d'hydrogène liquide, en introduisant dans un tube en verre courbé (fig. 23), du sursulfure d'hydrogène. On ferme le tube en *b* à la lampe, puis on l'abandonne à lui-même. Le sursulfure d'hydrogène se décompose spontanément en soufre qui se dépose sous forme de cristaux, et en sulfure d'hydrogène qui, ne trouvant pas d'issue, exerce sur ses molécules une pression suffisante pour se liquéfier:

$$S^2H^2 + S^2H^2 = S,S + 2\,S\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Pour isoler le sulfure d'hydrogène du soufre, on plonge, dans un mélange réfrigérant, la partie recourbée *c d* (fig. 24) du tube, le sulfure d'hydrogène distille et se réunit en *d*. Le sulfure d hydrogène liquide est incolore, très-mobile, plus léger que l'eau sa densité est égale à 0,9. Il a besoin d'une pression de 17 atmosphères pour rester liquide, si l'on casse le tube il se volatilise aussitôt.

Voici, d'après Faraday, une table qui indique la tension de sa vapeur à diverses températures:

Températures.	Atmosphères.	Températures.	Atmosphères.	Températures.	Atmosphères.
— 73°,3	1,02	— 45°,5	2,35	— 17°,8	6,10
— 70 ,0	1,09	— 42 ,8	2,59	— 12 ,2	7,21
— 68 ,9	1,15	— 40 ,0	2.86	— 6 ,7	8,44
— 63 ,9	1,27	— 34 ,4	3,49	— 3 ,3	9,36
— 62 ,2	1,33	— 31 ,1	3,95	— 1 ,1	9,94
— 58 ,9	1,50	— 28 ,9	4,21	+ 4 ,4	11,84
— 56 ,2	1,59	— 26 ,7	4,60	+ 8 ,9	13,70
— 55 ,6	1,67	— 23 ,2	5,11	+ 10 ,0	14,14
— 51 ,1	1,93	— 18 ,9	5,90	+ 11 ,1	14,60
— 50 ,0	2,00				

Si l'on soumet ce liquide à un froid très-considérable produit par un mélange d'anhydride de carbonyle solide et d'éther, il se solidifie en une masse blanche ressemblant au camphre.

§ 1287. *Propriétés organo-leptiques.* — Le sulfure d'hydrogène possède une odeur fétide d'œufs pourris, caractéristique. Si l'on dirige sur la langue un courant de sulfure d'hydrogène, on ressent une saveur acide, astringente, désagréable, qui rappelle son odeur. Le sulfure d'hydrogène est un gaz des plus vénéneux, il suffit de 1/1500 dans l'air pour tuer un oiseau, et de 12/100 pour faire périr un homme. Les ouvriers qui vident les lieux d'aisance sont exposés aux émanations de ce gaz; son meilleur antidote est le chlore, mais comme ce gaz est lui-même un poison, il est préférable de respirer un linge imbibé d'oxyde d'acétyle et dans lequel on a placé quelques morceaux de chlorure de chaux.

§ 1288. *Propriétés chimiques — Action de la chaleur.* — Le sulfure d'hydrogène n'est décomposé que partiellement par la chaleur ; pour le décomposer complètement, il faut le faire passer plusieurs fois à travers un tube chauffé au rouge blanc ; alors il est décomposé en soufre et hydrogène.

§ 1289. *Action des métaux.* — L'oxygène sec est sans action, à la température ordinaire, sur le sulfure d'hydrogène. Mais si l'on fait passer une étincelle électrique dans un mélange de 1 1/2 volume d'oxygène et 1 volume de sulfure d'hydrogène, il se produit une détonation avec formation d'anhydride de bisulfuryle et d'eau :

$$2S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + 3O,O = 2O,SO + 2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Si l'on met moins d'oxygène, il se dépose du soufre. Les mêmes produits se forment, si l'on met le feu au gaz au contact de l'air, alors il brûle avec une flamme bleue. Si la quantité d'oxygène est insuffisante pour brûler tout le soufre, celui-ci se dépose en partie ; c'est ce qui arrive lorsqu'on enflamme le gaz contenu dans une éprouvette étroite.

Le sulfure d'hydrogène est décomposé à la température ordinaire par l'oxygène humide, par exemple lorsqu'on fait passer un courant d'oxygène dans une dissolution de sulfure d'hydrogène, ou bien lorsqu'on abandonne une telle solution au contact de l'air. Dans ce cas, les produits de la double décomposition ne sont plus les mêmes, on obtient de l'eau et un dépôt de soufre. Par une première double décomposition, il se produit de l'oxyde de sulfuryle :

$$2S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + 4O,O = 2O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right.$$

L'oxyde de sulfuryle réagit alors sur 6 autres molécules de sulfure

d'hydrogène pour former, par une seconde double décomposition, de l'eau et du soufre :

$$2\,O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} + 6\,S\begin{cases}H\\H\end{cases} = 8\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} + 4\,S,S$$

Le sulfure d'hydrogène est encore décomposé par l'oxygène sous l'influence des corps poreux. Si l'on abandonne à lui-même un mélange des deux gaz dans un flacon, au contact d'un corps poreux comme le platine spongieux et surtout du linge, à une température de 40° à 50°, il se produit une double décomposition qui donne lieu à de l'oxyde de sulfuryle :

$$2\,S\begin{cases}H\\H\end{cases} + 4\,O,O = 2\,O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases}$$

On explique ainsi la formation de l'oxyde de sulfuryle et des sels de sulfuryle dans les localités où il se dégage du sulfure d'hydrogène.

Le soufre, le sélénium et le tellure n'ont aucune action sur ce composé.

Le chlore, le brôme et l'iode décomposent le sulfure d'hydrogène. Lorsqu'on mélange le sulfure d'hydrogène avec ces trois corps à l'état gazeux, il se produit du chlorure, brômure ou iodure d'hydrogène, et du chlorure, brômure ou iodure de soufre, si toutefois le chlore le brôme et l'iode sont en quantité assez forte pour se combiner à tout le soufre et à tout l'hydrogène :

$$4\,Cl,Cl + 2\,S\begin{cases}H\\H\end{cases} = 4\,Cl,H + 2\,Cl^2,S$$

Mais si le sulfure d'hydrogène domine, on obtient, du chlorure, brômure ou iodure d'hydrogène et un dépôt de soufre, parce que le chlorure, brômure ou iodure de soufre, qui se forme d'abord par une première double décomposition, est décomposé par 2 autres molécules de sulfure d'hydrogène pour former du chlorure d'hydrogène et du soufre :

$$2\,Cl^2,S + 2\,S\begin{cases}H\\H\end{cases} = 4\,Cl,H + 2\,S,S$$

Nous verrons une application de cette action dans la préparation de l'iodure d'hydrogène. On la met aussi à profit pour analyser la quantité de sulfure d'hydrogène contenue dans les eaux sulfureuse ; on se sert d'une dissolution alcoolique titrée d'iode que l'on verse dans l'eau sulfureuse tenant en suspension de l'amidon. Lorsque la coloration bleue apparaît, c'est un signe que tout le sulfure d'hydrogène est décomposé, alors on lit sur la burette la quantité de teinture d'iode employée laquelle correspond à une quantité déterminée de sulfure d'hydrogène.

L'hydrogène, le carbone, le bore et le silicium n'ont aucune action sur ce gaz.

Digitized by Google

Les métaux positifs des deux premières séries agissent d'une manière toute spéciale lorsqu'on les chauffe dans du gaz sulfure d'hydrogène, ils donnent lieu à un sulfure hydraté et à un dégagement d'hydrogène. Ils ne décomposent que la moitié du sulfure d'hydrogène. Nous expliquons cette réaction par deux doubles décompositions successives. Dans une première double décomposition entre une molécule de sulfure d'hydrogène et une molécule de métal, on obtient, une molécule de sulfure hydraté et une molécule d'hydrure métallique :

$$S\begin{cases}H\\H\end{cases} + M,M = S\begin{cases}M\\H\end{cases} + H,M.$$

L'hydrure opère immédiatement une seconde double décomposition avec une autre molécule de sulfure d'hydrogène, pour former encore du sulfure hydraté et de l'hydrogène :

$$H.M + S\begin{cases}H\\H\end{cases} = S\begin{cases}M\\H\end{cases} + H,H.$$

Les métaux positifs des autres séries décomposent aussi le sulfure d'hydrogène, en dégageant de l'hydrogène, mais il se produit un sulfure anhydre. Les réactions sont les mêmes que ci-dessus, sauf qu'elles se font entre une quantité double de métal :

1re double décomposition.

$$S\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2\,M,M = S\begin{cases}M\\M\end{cases} + 2\,H,M$$

2e double decomposition.

$$2\,H,M + S\begin{cases}H\\H\end{cases} = S\begin{cases}M\\M\end{cases} + 2\,H,H$$

Certains métaux exigent l'aide de la chaleur pour opérer cette décomposition, tels sont : l'étain, le plomb, etc., d'autres, comme l'argent, le cuivre et même le mercure à la longue, sont ternis par ce gaz à la température ordinaire ; aussi doit-on écarter, de tout endroit où il se dégage du sulfure d'hydrogène, les vases et les appareils construits avec ces métaux.

Les métaux positifs de la série platinique ne sont pas ternis par le sulfure d'hydrogène.

§ 1290. *Action des oxydes négatifs.* — Tous les oxydes négatifs oxydants décomposent le sulfure d'hydrogène. Ainsi, si l'on verse de l'oxyde de nitryle dans un flacon rempli de ce gaz et si l'on bouche le flacon avec le doigt, le gaz prend feu et il se produit une petite explosion à l'intérieur. Le résultat de cette réaction est de l'eau, un dépôt de soufre et du nitryle. L'oxyde de nitryle abandonne de l'oxygène :



$$2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. = 2\,AzO^2,AzO^2 + \frac{O,O}{2\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}$$

C'est cet oxygène qui réagit sur le sulfure d'hydrogène pour former de l'eau et du soufre, comme nous l'avons vu plus haut. Mais le nitryle peut, s'il y a une quantité suffisante de sulfure d'hydrogène, abandonner encore de l'oxygène qui réagira sur une nouvelle portion de ce dernier et se transformer lui-même en binitryle AzO,AzO.

Le binitryle décompose aussi le sulfure d'hydrogène ; lorsqu'on mélange volumes égaux des deux gaz il se produit, mais à la longue, du sulfure d'ammonium, et il reste du tétranitryle :

$$4\,AzO,AzO + 16\,S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = \frac{4\,S\left\{\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right.}{6\,S,S} + \frac{Az^2O,Az^2O}{6\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}$$

Les oxydes négatifs de la série chlorique agissent aussi sur le sulfure d'hydrogène par l'oxygène qu'ils abandonnent. Ainsi, lorsqu'on fait réagir de l'oxyde de chloryle sur ce gaz, il est décomposé en chlore et oxygène:

$$2\,O\left\{\begin{matrix}ClO^5\\H\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}ClO^3\\H\end{matrix}\right. = \frac{2\,Cl,Cl}{2\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.} + 5\,O.O$$

L'oxygène réagit alors sur le sulfure d'hydrogène comme nous le savons, de sorte qu'on obtient : de l'eau, un dépôt de soufre et du chlore.

L'anhydride de bisulfuryle et le sulfure d'hydrogène ne reagissent pas l'un sur l'autre à l'état sec ; mais en présence de l'eau, les deux gaz se décomposent mutuellement et, d'après Thennard, il se forme de l'eau, un dépôt de soufre et de l'oxyde de pentathionyle :

$$\frac{10\,O.SO}{2\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.} + 10\,S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2\,O^2\left\{\begin{matrix}S^5O^4\\H^2\end{matrix}\right. + \frac{10\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}{5\,S,S}$$

Le sulfure d'hydrogène est absorbé lentement par l'oxyde de sulfuryle, à la longue une petite quantité est décomposée, il se dépose du soufre et la liqueur répand l'odeur d'anhydride de bisulfuryle. Pour expliquer cette réaction, nous supposons que l'oxyde de sulfuryle est ramené par le sulfure d'hydrogène à l'état d'anhydride de bisulfuryle avec formation d'eau :

$$3\,O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 4\,O,SO + 4\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Digitized by Google

Une partie de l'anhydride de bisulfuryle formé est décomposé par le sulfure d'hydrogène en eau et soufre comme nous venons de le voir, et l'autre partie se dégage.

§ 1291. *Action des oxydes positifs.* — L'eau dissout 2 1/2 à 3 fois son volume de gaz sulfure d'hydrogène. Nous avons vu plus haut que l'oxygène de l'air décomposait ce gaz en présence de l'eau, c'est pourquoi l'on doit faire bouillir l'eau pour en chasser l'air qu'elle contient, avant d'opérer la dissolution, et conserver celle-ci dans des flacons bien bouchés que l'on remplit entièrement et que l'on retourne. Lorsque l'eau est saturée de sel marin, elle n'en dissout plus qu'une faible quantité. L'alcool dissout 5 à 6 fois son volume de sulfure d'hydrogène.

Tous les oxydes positifs, à l'exception de ceux de la série aluminique et des oxydes de manganèse et de chrôme, sont décomposés par le sulfure d'hydrogène, il se forme de l'eau et un sulfure analogue à l'oxyde, à moins que la chaleur ne soit assez élevée pour le décomposer :

$$O\left\{\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right.$$

$$O^3\left\{\begin{matrix}M^2\\M^2\end{matrix}\right. + 3S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 3O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + S^3\left\{\begin{matrix}M^2\\M^2\end{matrix}\right.$$

Si le radical positif de l'oxyde est un métal positif d'une des deux premières séries, on obtient un sulfure hydraté :

$$O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. + 2S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + 2S\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.$$

Ces réactions se produisent pour la plupart des oxydes, à la température ordinaire et avec échauffement de la masse ; quelques-uns exigent, au contraire, l'aide de la chaleur rouge.

§ 1292. *Action des sels oxygénés* — Le sulfure d'hydrogène fait la double décomposition avec les sels oxygénés dont le radical de base est un métal positif d'une des trois dernières séries, le molybdène et le tungstène de la quatrième série, ainsi qu'avec les sels de bismuthyle, d'antimonyle et d'uranyle.

Le résultat de cette double décomposition est un oxyde négatif et un sulfure qui se précipite :

$$O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Cu^2\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix}\right.$$

$$2O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Pb\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right.$$

Les sels de zinc ne sont précipités que pour autant que la liqueur soit



neutre ou ne renferme que de l'oxyde d'acétyle. Les sels de cobaltosum et de nickelosum sont aussi précipités à l'état de sulfure dans les mêmes circonstances.

Les sels de ferricum et les sels de chrômicum en dissolution sont ramenés, par le sulfure d'hydrogène, à l'état de sels de ferrosum et de sels de chrômosum, et il se dépose du soufre :

$$2\,O^6\left\{\begin{matrix}(SO^2)^3\\ 2\,Fe^2\end{matrix}\right. + 2\,S\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right. = 4\,O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\ Fe^2\end{matrix}\right. + \frac{2\,O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\ H^2\end{matrix}\right.}{S,S}$$

Le sulfure d'hydrogène agit ici comme désoxydant. Les autres sels oxygénés ne sont pas précipités par le sulfure d'hydrogène.

La propriété que possède le sulfure d'hydrogène, de précipiter les dissolutions métalliques, en fait un réactif précieux pour déterminer quel est le métal qui se trouve en solution, car les sulfures précipités possèdent souvent une couleur caractéristique qui indique la nature du métal qu'il contient. Ainsi, le sulfure de zinc est jaune paille, le sulfure de cadmium jaune orangé, celui de plomb noir, etc. Cette propriété permet aussi de distinguer le gaz sulfure d'hydrogène, la moindre trace de ce dernier suffit pour noircir un papier imbibé d'une dissolution d'oxyde d'acétyle et de plomb.

§ 1293. *Etat naturel.* — On rencontre le sulfure d'hydrogène dans certaines eaux minérales que l'on nomme *eaux sulfureuses*. Les matières organiques sulfureuses en dégagent par leur décomposition spontanée.

I. — DES SULFURES NÉGATIFS.

§ 1294. — Les sufures négatifs ont reçu le nom générique de *sulfides*. Ils dérivent du type eau, en remplaçant le radical oxygène par le radical soufre, et le radical hydrogène par un radical négatif. Suivant que la substitution porte sur une partie de l'hydrogène ou sur tout l'hydrogène, on obtient :

Les dérivés primaires ou *sulfides hydratés*

Les dérivés secondaires ou *sulfides anhydres* ou *anhydrosulfures*.

Les sulfures négatifs correspondent aux oxydes négatifs et tout ce que nous avons dit concernant ces derniers s'appliquent aussi aux sulfures. Ainsi, les dérivés primaires peuvent faire la double décomposition avec les sulfures positifs, en échangeant l'hydrogène disponible qu'ils contiennent pour le radical positif des sulfures positifs, pour former des *sulfures intermédiaires* ou *sels sulfurés*. L'hydrogène, qui est ainsi susceptible d'être remplacé par un radical de base, est appelé *hydrogène*

Digitized by Google

basique. Suivant que le sulfure renferme 1,2 ou 3.... molécules d'hydrogène basique, il sera dit *monobasique, bibasique* ou *tribasique*.... Les anhydrosulfures correspondant à ces sulfures, seront eux-mêmes *monatomiques, biatomiques* ou *triatomiques*....

Cette basicité des sulfures négatifs se fonde sur les principes qui ont été exposés (§ 320) à l'égard des oxydes négatifs : c'est-à-dire que, considérés à l'état de vapeur, sous le même volume, les sulfures tribasiques et les sulfures bibasiques renferment 2 et 3 fois autant de radical de base que les sulfures monobasiques.

Ces trois genres de sulfures correspondent aux acides monobasiques, bibasiques et tribasiques, il suffit de remplacer, dans ces derniers, l'oxygène par une quantité équivalente de soufre pour obtenir tous les sulfures négatifs correspondant.

On est bien loin de connaître tous les sulfures négatifs correspondant aux oxydes négatifs ; un grand nombre de termes manquent, c'est ainsi qu'on ne connaît pas de sulfures correspondant aux oxydes négatifs monobasiques.

Nous diviserons les sulfures négatifs, comme les oxydes négatifs, en trois grandes catégories, suivant qu'ils dérivent de 1, 2 ou 3 molécules d'eau :

1°. — Les *sulfures négatifs monobasiques.*
2°. — Les *sulfures négatifs bibasiques.*
3°. — Les *sulfures négatifs tribasiques.*

Chacune de ces catégories sera subivisée en *séries* et chaque série en groupes correspondant aux séries et aux groupes des oxydes négatifs. Il pourra arriver que la plupart des oxydes négatifs ne trouveront pas leurs sulfures négatifs correspondant, mais la place de ces derniers n'en est pas moins marquée dans chacun des groupes ; et s'ils n'existent pas, c'est qu'on ne connaît pas jusqu'aujourd'hui leur mode de préparation.

I. — *DES SULFURES NÉGATIFS MONOBASIQUES.*

§ 1295. On ne connaît aucun sulfure négatif correspondant aux groupes d'oxydes négatifs monobasiques.

II. — *DES SULFURES NÉGATIFS BIBASIQUES.*

§ 1296 Les sulfures négatifs bibasiques dérivent de deux molécules d'eau en substituant le radical soufre au radical oxygène, et un radical négatif au radical hydrogène. Suivant que la substitution porte sur une

Digitized by Google

partie ou sur tout l'hydrogène, on obtient les *dérivés primaires* ou *sulfures hydratés*, ou bien les *dérivés secondaires* ou *anhydrosulfures*. Ils correspondent aux oxydes négatifs bibasiques, et nous les divisons, par conséquent, en trois séries.

A. — La *série carbonique*.
B. — La *série chrômique*.
C. — La *série stannique*.

A. — SÉRIE CARBONIQUE.

§ 1297. La série carbonique ne comprend qu'un seul groupe, c'est le *groupe carbonique*.

GROUPE CARBONIQUE.

§ 1298. Le groupe carbonique contient un sulfure analogue à l'oxyde de carbonyle et que nous nommons.

Sulfure de sulfocarbonyle.	Dérivé primaire.	$S^2\left\{\begin{matrix}CS\\H^2\end{matrix}\right.$
	Dérivé secondaire	S,CS

ANHYDROSULFURE DE SULFOCARBONYLE = S,CS.

§ 1299. *Synonymie.* — *Sulfure de carbone, sulfide carbonique.*

On détermine la composition de l'anhydrosulfure de sulfocarbonyle, en traitant un poids connu de ce corps par du nitre qui transforme le soufre en oxyde de sulfuryle et de potassium, qu'on dissout dans l'eau et qu'on précipite par du chlorure de baryum à l'état d'oxyde de sulfuryle et de baryum. On recueille ce dernier et on le pèse ; de son poids on calcule celui du soufre.

Pour déterminer le carbone, on brûle un poids connu d'anhydrosulfure de sulfocarbonyle avec de l'oxyde de chrômyle et de plomb dans un tube droit en verre. Il se produit du sulfure de plomb et de l'anhydride de carbonyle qui se dégage et que l'on absorbe par la potasse dans un tube à boules de Liebig. En pesant ce tube avant et après l'opération, on obtient le poids de l'anhydride de carbonyle absorbé duquel on calcule la quantité de carbone. On trouve ainsi que l'anhydrosulfure de sulfocarbonyle renferme :

Carbone. . . .	15,79
Soufre	84,21
	100,00

Ce qui correspond à 1 atome de soufre et 2 atomes de carbone, c'est-à-dire, à la formule S,CS = 2 volumes de vapeur.

§ 1300. *Préparation.*— On prépare l'anhydrosulfure de sulfocarbonyle par la combinaison directe du carbone avec le soufre; cette combinaison ne se fait pas à froid, elle n'a pas lieu non plus lorsqu'on chauffe un mélange des deux corps, parce que le soufre se volatilise à une température inférieure à celle qui est nécessaire à la combinaison. Mais si l'on chauffe du carbone dans de la vapeur de soufre, les deux corps se combinent pour former de l'anhydrosulfure de sulfocarbonyle. Pour faire cette opération on chauffe au rouge, dans un fourneau long, un tube de porcelaine *a b* (fig. 23) rempli de fragments de charbon de bois et dont l'extrémité *a* est fermée par un bouchon. Alors on introduit par cette extrémité un morceau de soufre et l'on remet le bouchon. Le soufre se fond, et comme on a un peu incliné le tube, il coule dans la partie chaude du tube où il se volatilise et se combine au carbone. L'anhydrosulfure de sulfocarbonyle va se condenser dans une allonge *c* adaptée à l'autre extrémité du tube et dont l'extrémité recourbée va plonger dans un flacon renfermant une petite quantité d'eau au fond de laquelle le sulfure de sulfocarbonyle tombe en gouttes huileuses. On produit ainsi, en remplaçant constamment le soufre brûlé, autant de sulfure de sulfocarbonyle que l'on veut.

Le sulfure de sulfocarbonyle, ainsi obtenu, n'est pas pur, il contient du soufre en dissolution. Pour le purifier, il faut le distiller au bain-marie dans une cornue en verre, à une basse température, le sulfure de sulfocarbonyle seul distille et le soufre reste dans la cornue. On le met pendant quelque temps en contact avec du chlorure de calcium qui lui enlève l'eau, puis on le soumet à une nouvelle distillation.

Lorsqu'on veut préparer de grandes quantités de sulfure de sulfocarbonyle, on se sert d'une cornue en grès tubulée (fig. 24) qu'on remplit de charbon de bois concassé. On introduit dans la tubulure, un tube en porcelaine qui doit pénétrer jusqu'au fond et qu'on lute avec de l'argile. On chauffe la cornue au rouge vif dans un fourneau à réverbère (fig. 25), puis on laisse tomber des fragments de soufre par le tube en porcelaine en ayant soin de le boucher après chaque addition. Les vapeurs de sulfure de sulfocarbonyle se condensent dans un réfrigérent et coulent dans un récipient. On le purifie en le distillant deux ou trois fois au bain-marie.

§ 1301. *Propriétés physiques.*—L'anhydrosulfure de sulfocarbonyle est un liquide incolore, aussi fluide que l'éther, c'est ce qui l'avait fait nommer *alcool de soufre.* Sa densité est égale à 1,293 à 0° et 1,271 à 15°; son pouvoir réfringent est de 1,645; il entre en ébullition à 45° et la densité

Digitized by Google

de sa vapeur est de 2,670. Il est très-volatil, et en se volatilisant dans le vide il peut produire un froid de 16° en dessous de zéro. Le sulfure de sulfocarbonyle ne se solidifie pas par le froid, c'est ce qui le fait employer pour construire les thermomètres qui doivent mesurer les basses températures. Il n'est pas décomposé par la chaleur.

Le sulfure de sulfocarbonyle possède une odeur fétide à peu près analogue à celle du sulfure d hydrogène, il a une saveur piquante, aromatique.

§ 1302. *Propriétés chimiques.* — Le sulfure de sulfocarbonyle est décomposé par l'oxygène et l'air à une température de 360°. Lorsqu'on en approche un corps enflammé, même à une assez grande distance, il s'enflamme et brûle avec une flamme bleue, en donnant lieu à de l'anhydride de carbonyle et à de l'anhydride de bisulfuryle :

$$S,CS + 3\,O,O = O,CO + 2\,O,SO$$

Lorsqu'on en met une petite quantité dans un flacon rempli d'air ou d'oxygène, il détonne par l'approche d'un corps enflammé.

Le soufre est sans action sur lui, il s'y dissout sans altération : cette dissolution est d'un jaune foncé et, par l'évaporation lente, elle laisse déposer des cristaux de soufre transparents.

Lorsqu'on fait passer du gaz chlore et des vapeurs de sulfure de sulfocarbonyle à travers un tube chauffé au rouge-blanc, il se produit une double décomposition, il se forme du chlorure de bisulfuryle (Cl^2,SO) et du chlorure de carbonyle (Cl^2,CO). On doit donc admettre que le sulfure de sulfocarbonyle est d'abord décomposé par l'air en anhydride de carbonyle et en anhydride de bisulfuryle qui, avec le chlore, produisent les deux composés que nous venons d'énoncer.

Le même phénomène se produit lorsqu'on met ces deux corps en contact avec l'eau. Le sulfure de sulfocarbonyle se combine aussi à l'iode, et celui-ci s'y dissout en donnant lieu à une liqueur d'un beau rouge.

Le phosphore se dissout dans ce liquide sans altération, 1 partie de sulfure de sulfocarbonyle peut dissoudre 20 parties de phosphore et celui-ci cristallise par l'évaporation. Le carbone n'exerce sur lui aucune action.

Un grand nombre d'autres métaux décomposent l'anhydrosulfure de sulfocarbonyle, mais il faut l'aide de la chaleur rouge : ces métaux sont alors transformés en sulfures et il reste du carbone. Nous expliquons cette réaction par deux doubles décompositions successives ; il se produit d'abord un sulfure et un carbure :

$$8\,S,CS + 20\,M,M = 16\,S\begin{cases}M\\M\end{cases} + 8\,C,M$$

Le carbure, en présence de 2 autres molécules d'anhydrosulfure de sulfocarbonyle, donne 4 molécules de sulfure et du carbone :

$$8\,C,M \;+\; 2\,S,CS \;=\; 4\,S\begin{cases}M\\M\end{cases} \;+\; 5\,C,C$$

C'est ainsi que le potassium, chauffé dans sa vapeur, s'enflamme et donne lieu à du sulfure de potassium mêlé de charbon. Si l'on enflamme un mélange de sulfure de sulfocarbonyle gazeux et de gaz binitryle, il brûle avec une belle flamme brillante et verdâtre.

Le sulfure de sulfocarbonyle est insoluble dans l'eau, il lui communique cependant son odeur, ce qui fait supposer que l'eau en retient toujours un peu sous forme de gaz. Lorsqu'on laisse, pendant quelque temps au contact de l'air et de l'eau, le sulfure de sulfocarbonyle, il devient jaune, et si le flacon est bouché, on trouve de l'anhydride de carbonyle dans le flacon et de l'oxyde de sulfuryle dans l'eau. Le sulfure de sulfocarbonyle et très-soluble dans l'alcool et l'éther, il dissout les huiles volatiles, et le camphre.

Si l'on fait passer sa vapeur sur certains oxydes positifs chauffés au rouge, il se produit une double décomposition, il se forme de l'anhydride de carbonyle ou du carbonyle et des sulfures, ainsi qu'une certaine quantité d'anhydride de bisulfuryle si le sulfure formé correspondant à l'oxyde peut passer à un degré inférieur de sulfuration :

$$S,CS \;+\; 2\,O\begin{cases}M\\M\end{cases} \;=\; 2\,S\begin{cases}M\\M\end{cases} \;+\; O,CO$$

ou bien :

$$12\,S,CS \;+\; 10\,O^3\begin{cases}M^2\\M^2\end{cases} \;=\; \frac{20\,S\begin{cases}M\\M\end{cases}}{4\,O,SO} \;+\; \frac{10\,O,CO}{CO,CO}$$

Le sulfure de sulfocarbonyle peut faire la double décomposition avec un grand nombre de sulfures positifs, pour former des *sels sulfurés* ou *sulfures intermédiaires* qui ont pour formule général $S^2\begin{cases}CS\\M^2\end{cases}$. Les oxydes positifs le dissolvent lentement, ils sont transformés, comme nous l'avons dit plus haut, en sulfures positifs qui se combinent alors avec le sulfure de sulfocarbonyle employé en excès pour former des sels sulfurés.

B. SÉRIE CHROMIQUE.

§ 1303. Nous subdivisons la série chrômique en 6 groupes correspondant aux groupes de la série chrômique des oxydes négatifs bibasiques, savoir :

Digitized by Google

1°. — Le *groupe chrômique.*
2°. — Le *groupe vanadique.*
3°. — Le *groupe molyb ique.*
4°. — Le *groupe tungstique.*
5°. — Le *groupe manganique.*
6°. — Le *groupe ferrique.*

1°. — GROUPE CHROMIQUE.

§ 1304. Le groupe chrômique contient un sulfure négatif correspondant à l'oxyde de chrômyle, c'est : *l'anhydrosulfure de sulfochromyle.*

ANHYDROSULFURE DE SULFOCHRÔMYLE = S,Cr^2S^2.

§ 1305. Ce composé n'est pas encore bien connu, il est très-peu stable; son existence a été signalée.

Lorsqu'on fait passer pendant longtemps du gaz sulfure d'hydrogène dans une dissolution d'oxyde de chrômyle et de potassium $O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\K^2\end{cases}$ la liqueur se colore en brun très-foncé, et contient du sulfure de sulfochrômyle et de potassium, $S^2\begin{cases}Cr^2S^2\\K^2\end{cases}$, c'est-à-dire que le soufre s'est substitué à l'oxygène. Si l'on verse un acide dans la liqueur, il s'y produit un précipité brun qui paraît être du sulfure de sulfochrômyle mais qui se décompose très-rapidement.

Lorsqu'on mélange une solution d'oxyde de chrômyle avec une dissolution étendue de sulfure d'ammonium hydraté $S\begin{cases}AzH^4\\H\end{cases}$, il se produit encore du sulfure de sulfochrômyle et d'ammonium qui colore la liqueur en brun. Il se forme en même temps un précipité gris-verdâtre qui paraît être un mélange de sulfure de sulfochrômyle et d'oxyde de chrômicum. En effet, si on le traite immédiatement par la potasse, celle-ci dissout le premier et il reste de l'oxyde de chrômicum qui n'est pas attaqué par la potasse. Si l'on verse un acide dans cette dissolution verte, il se dégage du sulfure d'hydrogène, il se précipite du soufre et il reste dans la liqueur un sel de chrômicum vert : ce qui paraît prouver que celle-ci renfermait du sulfure de sulfochrômyle et de potassium $S^2\begin{cases}Cr^2S^2\\K^2\end{cases}$. Le précipité gris-verdâtre qui s'est formé tout d'abord par l'action de l'oxyde de chrômyle et le sulfure d'ammonium hydraté se décompose très-rapidement et il reste un mélange de soufre et d'oxyde de chrômicum hydraté.

2°. — GROUPE VANADIQUE.

§ 1306. Ce groupe renferme l'*anhydrosulfure de sulfovanadyle*.

ANHYDROSULFURE DE SULFOVANADYLE = S,Vd^2S^2.

§ 1307. Ce sulfure se produit dans les mêmes circonstances que le précédent, c'est-à-dire lorsqu'on mélange une dissolution d'oxyde de vanadyle avec une dissolution de sulfure d'ammonium hydraté, ou bien lorsqu'on fait passer du sulfure d'hydrogène dans une dissolution d'un sel de vanadyle alcalin, puis en précipitant par un acide la dissolution du sel sulfuré alcalin qui s'est formé. Le précipité de sulfure de sulfovanadyle est brun foncé, il peut être séché et conservé sans altération. A une haute température, il se décompose en soufre et sulfure de vanadicum :

$$S,Vd^2S^2 + S,Vd^2S^2 = 2S,S + S^4\begin{cases}Vd\\Vd\end{cases}.$$

Il se dissout dans les sulfures alcalins et les alcalis en donnant des sels sulfurés alcalins, et ces dissolutions sont d'un brun foncé. Il n'est pas décomposé par l'oxyde de sulfuryle.

Lorsqu'on fait passer du sulfure d'hydrogène dans une dissolution d'oxyde de vanadyle, on obtient, non pas un précipité de sulfure, mais un précipité d'oxyde de vanadicum mêlé de soufre.

L'anhydrosulfure de sulfovanadyle est composé de :

Vanadium. . .	58,647
Soufre. . . .	41,353
	100,000

Soit 2 atomes de vanadium et 3 atomes de soufre.

3°. — GROUPE MOLYBDIQUE.

§ 1308. Le groupe molybdique renferme deux sulfures, l'un analogue aux précédents, c'est l'*anhydrosulfure de sulfomolybdyle* = S,Mo^2S^2, et l'*anhydrosulfure de sulfopermolybdyle* = S, Mo^2S^5.

ANHYDROSULFURE DE SULFOMOLYBDYLE = S,Mo^2S^2.

§ 1309. Ce sulfure s'obtient comme les sulfures des groupes précédents en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans une dissolution concentrée d'un sel de molybdyle alcalin, puis en précipitant la liqueur par un acide. Le précipité est brun-noirâtre, par la chaleur il

Digitized by Google

perd du soufre et se transforme en sulfure de molybdicum $S^2\begin{cases}Mo\\Mo\end{cases}$. Il se dissout dans les sulfures alcalins, surtout à l'aide de la chaleur, en formant des sels sulfurés, mais il ne se dissout que faiblement dans les alcalis. Ce composé renferme :

Molybdène . . .	49,79
Soufre	50,21
	100,00

C'est-à-dire 2 atomes de molybdène et 3 atomes de soufre.

ANHYDROSULFURE DE SULFOPERMOLYBDYLE = S,Mo^2S^3.

1310. Ce sulfure est composé de :

Molybdène . . .	42,65
Soufre	57,35
	100,00

ce qui correspond à 2 atomes de molybdène et à 4 atomes de soufre, nous le représentons par la formule : $S,M_o{}^2S^3$.

On le prépare en faisant bouillir pendant longtemps dans l'eau, du sulfure de sulfomolybdyle et de potassium avec un excès de sulfure de sulfomolybdyle ; il se produit du sulfure de sulfopermolybdyle et de potassium et du sulfure de molybdicum $S^2\begin{cases}M^o\\M_o\end{cases}$ qui, tous deux se précipitent sous forme d'une poudre noire :

$$S^2\begin{cases}Mo^2S^3\\K^2\end{cases} + S,Mo^2S^3 = S^2\begin{cases}Mo^2S^3\\K^2\end{cases} + S^2\begin{cases}Mo\\Mo\end{cases}$$

On lave le précipité à l'eau froide qui ne dissout point le sel sulfuré, jusqu'à ce que, par l'addition du chlorure d'hydrogène, la liqueur précipite en rouge et non en brun. Alors on traite par l'eau bouillante qui dissout le sel de sulfopermolybdyle. On filtre, puis on verse dans la liqueur du chlorure d'hydrogène en excès qui y produit un précipité rouge foncé d'anhydrosulfure de sulfopermolybdyle qu'on lave et qu'on dessèche.

4°. — GROUPE TUNGSTIQUE.

§ 1311. Le tungstène forme avec le soufre, un sulfure négatif qui est : *l'anhydrosulfure de sulfotungstyle*.



ANHYDROSULFURE DE SULFOTUNGSTYLE $= S,Tg^2S^2$.

§ 1312. Ce composé renferme :

Tungstène	65 71
Soufre	34,29
	100,00

Soit 2 atomes de tungstène pour 3 atomes de soufre.

On le prépare comme les sulfures précédents en précipitant, par un excès d'acide, une dissolution de l'oxyde de tungstyle dans le sulfure d'ammonium hydraté, lavant et séchant le précipité. Ce sulfure est brun-noirâtre, il est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau bouillante, il est précipité de cette dissolution par les acides et le chlorure d'ammonium. Le sulfure de sulfotungstyle est décomposé par la chaleur, il se dégage d'abord du sulfure d'hydrogène, puis du soufre et il reste du sulfure de tungsticum $S^2\left\{\begin{matrix}Tg\\Tg\end{matrix}\right.$. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau, il se dégage du sulfure d'hydrogène qui, d'après Berzélius, serait dû à la combinaison du soufre avec l'hydrogène de l'eau qui serait décomposée, l'oxygène se porterait alors sur le métal pour former de l'oxydo de tungstyle qui se combinerait au sulfure non décomposé pour former un oxysulfure. Le sulfure de sulfotungstyle se dissout lentement dans les alcalis et l'ammoniaque, et ces dissolutions sont brunes. Les sels de carbonyle alcalins le dissolvent aussi à froid et ils se transforment en sels de carbonyle acides ; par l'ebullition il se dégage de l'anhydride de carbonyle.

5°. — GROUPE MANGANIQUE.

§ 1313. On ne connait aucun sulfure de manganèse analogue aux sulfures précédents.

6° — GROUPE FERRIQUE.

§ 1314. Le groupe ferrique contient un sulfure négatif, c'est : l'*anhydrosulfure de sulfoferryle*.

ANHYDROSULFURE DE SULFOFERRYLE $= S,Fe^2S^2$.

§ 1315. Ce composé, que les chimistes nomment *persulfure de fer*, n'a pu être isolé ; on ne le connait qu'en combinaison avec le sulfure de potassium, avec lequel il forme un sel sulfuré qui a pour formule $S^2\left\{\begin{matrix}Fe^2S^2\\K^2\end{matrix}\right.$. On l'obtient en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans une dissolution alcaline d'oxyde de ferryle et de potassium :

$$O^2\left\{\begin{matrix}Fe^2O^2\\K^2\end{matrix}\right. + 4S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = S^2\left\{\begin{matrix}Fe^2S^2\\K^2\end{matrix}\right. + 4O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Ce composé est soluble dans l'eau, sa dissolution est d'un vert foncé. Lorsqu'on veut en isoler le sulfure de sulfoferryle par un acide, il se décompose aussitôt en sulfure de ferricum et soufre :

$$2S,Fe^2S^2 + 2S,Fe^2S^2 = 2S^3\left\{\begin{matrix}Fe^2\\Fe^2\end{matrix}\right. + 3S,S$$

C. — SÉRIE STANNIQUE.

§ 1316. La série stannique comprend quatre groupes de sulfures qui correspondent aux groupes de la série stannique des oxydes négatifs bibasiques, ce sont :

1°. Le *groupe stannique*.
2°. Le *groupe titanique*.
3°. Le *groupe plombique*.
4°. Le *groupe tantalique*.

1°. — GROUPE STANNIQUE.

§ 1317. Le groupe stannique renferme un sulfure négatif analogue à l'oxyde de stannyle et qui est :

Le sulfure de sulfostannyle	Dérivé primaire	$S^2\left\{\begin{matrix}Sn^2S\\H^2\end{matrix}\right.$
	Dérivé secondaire	S,Sn^2S

ANHYDROSULFURE DE SULFOSTANNYLE = S,Sn^2S.

§ 1318. Ce composé est connu généralement sous les noms de : *bisulfure d'étain, sulfide stannique, or mussif*. Ce sulfure contient :

Etain	64,63
Soufre	35,37
	100,00

Soit 2 atomes d'étain et 2 atomes de soufre.

§ 1319. *Propriétés*. — Le sulfure de sulfostannyle peut se préparer par voie sèche ou par voie humide.

Le sulfure de sulfostannyle obtenu par voie sèche est connu sous le nom d'*or mussif*. Pour le préparer, on amalgame 12 parties d'étain avec 6 parties de mercure, on pulvérise l'amalgame dans un mortier en porce-



laine, puis on y mélange 7 parties de fleurs de soufre et 6 parties de sel ammoniac (chlorure d'ammonium). On introduit le tout dans un matras à long col que l'on chauffe graduellement au rouge obscur sur un bain de sable. Les réactions qui se produisent sont bien simples, l'étain se combine directement au soufre pour former du sulfure de sulfostannyle qui reste au fond du matras, il se forme aussi du chlorure d'étain (Cl,Sn) et du sulfure de mercuricum $(S\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right.)$ qui se volatilisent avec du soufre et du chlorure d'ammonium et qui vont se condenser dans le col et sur le dôme du matras. L'addition de mercure a pour but de rendre l'étain cassant pour le pulvériser, et de favoriser la fusion de l'étain et par suite sa combinaison avec le soufre; le chlorure d'ammonium empêche une trop grande élévation de température qui décomposerait le sulfure de sulfostannyle, parce que, en se volatilisant en-dessous du rouge sombre, il absorbe de la chaleur latente.

L'or mussif se présente sous forme de lamelles brillantes, translucides, d'un éclat très-vif, d'un brun-rougeâtre doré, douces au toucher. A la chaleur rouge, il se décompose, il abandonne du soufre et il reste un mélange de sulfure d'étain $(S\left\{\begin{matrix}Sn\\Sn\end{matrix}\right.)$ et de sulfure de sulfostannyle et d'étain $(S^2\left\{\begin{matrix}Sn^2S\\Sn^2\end{matrix}\right.)$. Il est inattaquable par les acides les plus puissants, l'eau régale seule le dissout. Lorsqu'on le chauffe au rouge avec son poids de nitre, il se produit une explosion, le nitre abandonne de l'oxygène à la fois au soufre et à l'étain pour former de l'oxyde de sulfuryle et de l'oxyde de stannyle lesquels se combinent à la potasse pour former un sel de sulfuryle et un sel de stannyle à radical positif potassium :

$$\underset{\text{nitre}}{2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right.} + 2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right. = 2\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. + \frac{2\,Az,Az}{5\,O,O}$$

$$2\,S,Sn^2S + 8\,O,O = 2\,O,Sn^2O + 4\,O,SO^2$$

$$2\,O,Sn^2O + 2\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. = 2\,O^2\left\{\begin{matrix}Sn^2O\\K^2\end{matrix}\right.$$

$$4\,O,SO^2 + 4\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. = 4\,O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right.$$

Le sulfure de sulfostannyle peut faire la double décomposition avec les sulfures positifs pour former des sels sulfurés. Ainsi, il se dissout dans une dissolution de potasse pour former un mélange de sulfure de sulfostannyle et de potassium $(S^2\left\{\begin{matrix}Sn^2S\\K^2\end{matrix}\right.)$ et d'oxyde de stannyle et de potassium $(O^2\left\{\begin{matrix}Sn^2O\\K^2\end{matrix}\right.)$:

$$3\ S,Sn^2S \ + \ 3\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. \ = \ 2S^2\left\{\begin{matrix}Sn^2S\\K^2\end{matrix}\right. \ + \ O^2\left\{\begin{matrix}Sn^2O\\K^2\end{matrix}\right.$$

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'oxyde de carbonyle et de potassium, on obtient le même résultat, mais avec dégagement d'anhydride de carbonyle.

Les sulfo-bases anhydres dissolvent tranquillement le sulfure de sulfostannyle, tandis que les sulfo-bases hydratées le dissolvent avec dégagement de sulfure d'hydrogène. Ces dissolutions sont toujours un peu colorées en jaunâtre. On prépare le sulfure de sulfostannyle par voie humide, en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans une dissolution de chlorure do chlorostannyle (Cl^2,Sn^2Cl^2). Il se précipite alors sous forme d'une poudre jaune-sale qui, par la dessication, se prend en morceaux très-durs, d'un jaune-foncé, à cassure vitreuse et qui retiennent encore de l'eau. A une chaleur plus forte, ils perdent toute leur eau et en même temps du soufre, pour se transformer en sulfure de sulfostannyle et d'étain ($S^2\left\{\begin{matrix}Sn^2S\\Sn^2\end{matrix}\right.$). Le précipité de sulfure de sulfostannyle est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans la potasse et il est précipité de cette dissolution par les acides.

L'or mussif est employé dans la peinture d'ornement pour imiter les reflets du bronze, et dans les cabinets de physique pour frotter les coussins des machines électriques.

2° — GROUPE TITANIQUE.

§ 1320. Ce groupe comprend un sulfure analogue au précédent : *L'anhydrosulfure de sulfotitanyle.*

ANHYDROSULFURE DE SULFOTITANYLE = S,Ti^2S

§ 1321. Ce composé renferme :

Titane . . .	43,11
Soufre . . .	56,99
	100,00

soit 2 atomes de soufre pour 2 atomes de titane.

Ce sulfure a été obtenu par M. H. Rose, en faisant passer des vapeurs de sulfure de sulfocarbonyle sur de l'oxyde de titanyle chauffé au rouge blanc dans un tube de porcelaine. La décomposition est lente et difficile, aussi se dégage-t-il beaucoup de sulfure de sulfocarbonyle non décomposé :

$$O,Ti^2O + S,CS = S,Ti^2S + O,CO.$$

Digitized by Google

L'anhydrosulfure de sulfotitanyle se présente sous la forme d'une masse verdâtre qui, par le frottement acquiert un éclat métallique jaune foncé. A l'air humide, il se ternit, il se produit de l'oxyde de titanyle et un dégagement de sulfure d'hydrogène :

$$S,Ti^2S + 2O\begin{cases}H\\H\end{cases} = O,Ti^2O + 2S\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Lorsqu'on le grille au contact de l'air, il est décomposé, il se forme de l'anhydride de bisulfuryle et de l'oxyde de titanyle :

$$S,Ti^2S + 3O,O = O,Ti^2O + 2O,SO.$$

Lorsqu'on fait bouillir le sulfure de sulfotitanyle avec de la potasse caustique, il se produit de l'oxyde de titanyle et de potassium insoluble, et du sulfure de potassium soluble :

$$S,Ti^2S + 3O\begin{cases}K\\K\end{cases} = O^2\begin{cases}Ti^2O\\K^2\end{cases} + 2S\begin{cases}K\\K\end{cases}$$

Il est insoluble dans les sulfures hydratés alcalins, c'est pourquoi on ne peut le préparer par la précipitation des sels de titane au moyen du sulfure d'hydrogène.

Il est décomposé par le chlorure d'hydrogène, avec dégagement de sulfure d'hydrogène et production de chlorure de chlorotitanyle :

$$S, Ti^2S + 4Cl,H = 2S\begin{cases}H\\H\end{cases} + Cl^2,Ti^2Cl^2$$

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau régale, ce dernier agit par son oxygène et il se produit de l'oxyde de titanyle et de l'oxyde de sulfuryle :

$$S,Ti^2S + \frac{4O,O}{2O\begin{cases}H\\H\end{cases}} = O,Ti^2O + 2O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases}$$

3e GROUPE PLOMBIQUE.

§ 1322. Lorsqu'on mélange du persulfure de potassium $S\begin{cases}KS^2\\KS^2\end{cases}$ avec un sel de plomb, il se produit un précipité rouge de sang, que l'on considère comme étant un sulfure analogue à ceux des groupes précédents, ce serait donc de l'*anhydrosulfure de sulfoplombyle* S,Pb^2S, il correspondrait à l'oxyde de plombyle. Mais ce composé est très-peu stable, il se décompose aussitôt en sulfure de plomb et soufre :

$$S,Pb^2S, + S,Pb^2S = 2S\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases} + S,S.$$

Digitized by Google

4° GROUPE TANTALIQUE.

§ 1323. Le groupe tantalique renferme un sulfure correspondant à l'oxyde de tantalyle et que nous considérons comme étant formé de 2 atomes de soufre et 2 atomes de tantale, c'est : *L'anhydrosulfure de sulfotantalyle.*

ANHYDROSULFURE DE SULFOTANTALYLE = S, Ta^2S.

§ 1324. *Composition.*

Tantale . .	85,23
Soufre . .	14,77
	100,00

La préparation de ce composé présente, comme celle du sulfure de sulfotitanyle, de grandes difficultés, parce que l'oxyde de tantalyle n'est décomposé ni par le soufre, ni par le sulfure d'hydrogène, ni par le sulfure de potassium, même à la chaleur rouge. M. H. Rose l'a obtenu, comme le sulfure de sulfotitanyle, en faisant passer des vapeurs de sulfure de sulfocarbonyle sur de l'oxyde de tantalyle chauffé au rouge blanc dans un tube de porcelaine. La décomposition est difficile et longue, et il se dégage beaucoup de sulfure de sulfocarbonyle non décomposé.

L'anhydrosulfure de sulfotantalyle se présente sous la forme d'une masse grise, pulvérulente, ayant l'éclat métallique, douce au toucher. Il n'est pas décomposé par la chaleur seule, mais si l'on opère au contact de l'air, il s'enflamme au rouge naissant, le soufre brûle à l'état d'anhydride de bisulfuryle et il se produit de l'oxyde de tantalyle :

$$S,Ta^2S + 3O,O = O,Ta^2O + 2O,SO$$

Il se produit en même temps un peu d'oxyde de sulfuryle qui reste mélangé à l'oxyde de tantalyle et que l'on ne peut expulser par la chaleur seule ; pour y parvenir il faut le chauffer dans un atmosphère d'oxyde de carbonyle et d'ammonium ; on le chauffe au rouge dans un creuset, on y projette un morceau d'oxyde de carbonyle et d'ammonium, puis on ferme le creuset ; il se produit alors de l'oxyde de sulfuryle et d'ammonium qui se volatilise.

Le sulfure de sulfotantalyle est décomposé par le chlore, surtout à l'aide de la chaleur, il se produit du chlorure de soufre et du chlorure de chlorotantalyle :

$$S,Ta^2S + 4Cl,Cl = 2Cl,^2S + Cl,^2Ta^2Cl^2.$$

Ce composé n'est attaqué par aucun oxyde négatif, ni par le chlorure d'hydrogène ni même par le fluorure d'hydrogène. L'eau régale seule le dissout et il se produit, comme avec le sulfure de sulfotitanyle, de l'oxyde

Digitized by Google

de sulfuryle et de l'oxyde de tantalyle. Par voie humide, il n'est pas décomposé par la potasse; mais si l'on chauffe ensemble ces deux corps, il se produit de l'oxyde de tantalyle et de potassium, et du sulfure de sulfotantalyle et de potassium qui restent mélangés et constituent une masse jaune :

$$3S, Ta^2S \;+\; 3O\begin{cases}K\\K\end{cases} \;=\; O^2\begin{cases}Ta^2O\\K^2\end{cases} \;+\; 2S^2\begin{cases}Ta^2S\\K^2\end{cases}$$

Si l'on traite ce produit par l'eau, le sel sulfuré de potassium est décomposé, il se forme de la potasse qui se dissout et du sulfure de sulfotantalyle hydraté noir :

$$S^2\begin{cases}Ta^2S\\K^2\end{cases} \;+\; 2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} \;=\; 2O\begin{cases}K\\H\end{cases} \;+\; S^2\begin{cases}Ta^2S\\H^2\end{cases}$$

Ce sulfure ne tarde pas à s'oxyder si on l'expose au contact de l'air.

III. — *DES SULFURES NÉGATIFS TRIBASIQUES.*

§ 1325. Les sulfures négatifs tribasiques dérivent de trois molécules d'eau en remplaçant le radical oxygène par le radical soufre, et le radical hydrogène par un autre radical. Suivant que la substitution porte sur une partie ou sur tout l'hydrogène, on obtient : les *dérivés primaires* ou *sulfures hydratés*, et les *dérivés secondaires* ou *sulfures anhydres* ou *anhydrosulfures*.

Les sulfures tribasiques sont les plus nombreux, il n'existe presque pas d'oxydes négatifs tribasiques qui ne possèdent un sulfure correspondant : nous les diviserons donc comme eux en trois séries :

A. — La *série phosphorique*.
B. — La *série borique*.
C. — La *série platinique*.

A. — SÉRIE PHOSPHORIQUE.

§ 1326. La série phosphorique est subdivisée en 4 groupes :
1°. Le *groupe phosphorique*.
2°. Le *groupe arsénique*.
3°. Le *groupe antimonique*.
4°. Le *groupe bismuthique*.

1°. — GROUPE PHOSPHORIQUE.

§ 1327. Nous rangeons, dans le groupe phosphorique, des sulfures négatifs correspondant aux oxydes négatifs tribasiques du groupe phosphorique, savoir :

Digitized by Google

Le sulfure de sulfophosphoryle { Dérivé primaire $= S^3\begin{cases}PhS\\H^3\end{cases}$
Dérivé secondaire $= S^3\begin{cases}PhS\\PhS\end{cases}$

Le sulfure de phosphoricum { Dérivé primaire $= S^3\begin{cases}Ph\\H^3\end{cases}$
Dérivé secondaire $= S^3\begin{cases}Ph\\Ph\end{cases}$

Le sulfure de phosphorosum { Dérivé primairo $= S^2\begin{cases}Ph\\H^2\end{cases}$
Dérivé secondaire $= S,Ph^2$

Tous ces composés sont plus inflammables encore que le phosphore, et se préparent par la combinaison directe du phosphore et du soufre ; on doit employer beaucoup de précautions pour les préparer.

ANHYDROSULFURE DE SULFOPHOSPHORYLE $= S^3\begin{cases}PhS\\PhS\end{cases}$

§ 1328. On l'appelle ordinairement : *pentasulfure de phosphore*.
Ce composé renferme :

Phosphore . . .	28,57
Soufre	71,43
	100,00

On le prépare en fondant ensemble dans l'eau chaude du phosphore et du soufre dans les quantités nécessaires pour obtenir cette combinaison.

C'est un corps solide, d'un jaune pâle, qui peut être fondu sans subir aucune décomposition et qui cristallise par le refroidissement lent. Au contact de l'air humide, il s'altère et il se produit de l'oxyde de phosphoryle et de l'oxyde de sulfuryle hydratés :

$$S^3\begin{cases}PhS\\PhS\end{cases} + \frac{10\,O,O}{8\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}} = 2\,O^3\begin{cases}PhO\\H^3\end{cases} + 5\,O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases}$$

Il se dissout dans les sulfures alcalins, pour former des sulfures intermédiaires qui ont pour formule : $S^3\begin{cases}PhS\\M^3\end{cases}$.

Il est soluble aussi dans les alcalis, l'ammoniaque, les sels de carbonyle alcalins avec dégagement d'anhydride de carbonyle, et il se produit un sel sulfuré et un sel de phosphoryle :

$$12\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. + 4\,S^{3}\left\{\begin{matrix}PhS\\PhS\end{matrix}\right. = 5\,S^{2}\left\{\begin{matrix}PhS\\K^{3}\end{matrix}\right. + 3\,O^{3}\left\{\begin{matrix}PhO\\K^{3}\end{matrix}\right.$$

L'eau le décompose, en donnant lieu à du sulfure d'hydrogène et de l'oxyde de phosphoryle :

$$S^{3}\left\{\begin{matrix}PhS\\PhS\end{matrix}\right. + 8\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 5\,S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + 2\,O^{3}\left\{\begin{matrix}PhO\\H^{3}\end{matrix}\right.$$

ANHYDROSULFURE DE PHOSPHORICUM $= S^{3}\left\{\begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\right.$

§ 1329. *Synonymie.* — *Trisulfure de phosphore.* Ce composé renferme :

Phosphore	. .	40
Soufre	. .	60
		100

On l'obtient en fondant ensemble 3 atomes de soufre avec 2 atomes de phosphore.

D'après Sérullas, on le prépare encore en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène sur du chlorure de phosphoricum :

$$3S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + 2Cl^{3}, Ph = S^{3}\left\{\begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\right. + 6Cl.H$$

C'est un corps solide d'un jaune pâle, transparent ; il se volatilise sans décomposition à une température moins élevée que le soufre. Au contact de l'air humide, il s'enflamme spontanément, en donnant lieu à de l'oxyde de phosphoryle et à de l'oxyde de sulfuryle :

$$S^{3}\left\{\begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\right. + \frac{7\,O.O}{6\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.} = 2\,O^{3}\left\{\begin{matrix}PhO\\H^{3}\end{matrix}\right. + 3\,O^{2}\left\{\begin{matrix}SO^{2}\\H^{2}\end{matrix}\right.$$

Il se dissout aussi dans les alcalis, les sels de carbonyle alcalins et les sulfures alcalins pour former des sulfures intermédiaires qui ont pour formule $S^{3}\left\{\begin{matrix}Ph\\M^{3}\end{matrix}\right.$, avec les premiers il se produit en même temps un sel de phosphoryle.

L'eau le décompose en sulfure d'hydrogène et oxyde de phosphoricum :

$$S^{3}\left\{\begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\right. + 6O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 3S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + 2O^{3}\left\{\begin{matrix}Ph\\H^{3}\end{matrix}\right.$$

Digitized by Google

ANHYDROSULFURE DE PHOSPHOROSUM $= S,Ph^2$

1350. *Synonymie. Protosulfure de phosphore.* Il est composé de :

Phosphore . .	66,70
Soufre . . .	33,30
	100,00

On l'obtient en faisant fondre dans l'eau chaude 4 parties de phosphore et en y ajoutant par petites portions 2 parties de soufre.

Le sulfure de phosphorosum est un liquide oléagineux, d'un jaune-clair, d'une odeur fétide, on peut le distiller sans altération dans un courant d'hydrogène, sa vapeur est incolore. En dessous de zéro degré il se solidifie et il cristallise. A une température plus élevée il s'enflamme au contact de l'air ; il s'enflamme spontanément à froid par le contact d'un corps poreux ; il se forme alors de l'oxyde de phosphoryle et de l'anhydride de bisulfuryle ;

$$2S,Ph^2 + 70,0 = 2O^2\begin{cases}PhO\\PhO\end{cases} + 2O,SO$$

A l'air humide, il fume, il se vaporise en se décomposant et en donnant lieu à de l'oxyde de phosphoryle et à de l'oxyde de sulfuryle :

$$S,Ph^2 + \frac{4\,O,O}{4O\begin{cases}H\\H\end{cases}} = 2\,O^2\begin{cases}PhO\\H^2\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases}$$

Il se décompose aussi au contact de l'air sec, et alors il se forme, d'après Berzélius, de l'oxyde de phosphoryle, et de l'anhydride de sulfuryle.

Il se dissout dans les sulfures alcalins pour former des sels sulfurés dont la formule est représentée par $S^2\begin{cases}Ph\\M^2\end{cases}$. Il se dissout aussi dans les alcalis et il se produit alors un mélange de sels sulfurés et de sels de phosphoryle.

2° GROUPE ARSENIQUE.

§ 1351. Le groupe arsenique renferme 2 sulfures dont deux correspondant aux oxydes négatifs du groupe arsenique, ce sont :

Le sulfure de sulfarsényle	Dérivé primaire	$S^3\begin{cases}AsS\\H^3\end{cases}$
	Dérivé secondaire, . . .	$S^3\begin{cases}AsS\\AsS\end{cases}$

Digitized by Google

Le sulfure d'arsénicum { Dérivé primaire. . . . . $S^2\begin{cases}As\\H^3\end{cases}$
Dérivé secondaire , . . . $S^3\begin{cases}As\\As\end{cases}$

ANHYDROSULFURE DE SULFARSENYLE $= S^3\begin{cases}AsS\\AsS\end{cases}$

1332. *Synonymie. Pentasulfure d'arsenic, sulfide arsénique.* Il est composé de :

Arsenic. . . .	48,38
Soufre	51,6
	100,00

Propriétés. — Le sulfure de sulfarsényle est jaune. A une température supérieure à 100° il se fond et se sublime sans altération en une masse rouge-brunâtre qui, par le refroidissement, devient transparente, jaune-rougeâtre. Il est insoluble dans l'eau. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'alcool, une partie se dissout, l'autre partie se décompose, et colore la liqueur en brun, et par le refroidissement il se dépose des cristaux de soufre.

Il se dissout dans les sulfures alcalins, il se dégage du sulfure d'hydrogène et il se produit un sulfure intermédiaire ;

$$5S\begin{cases}K\\H\end{cases} + S^2\begin{cases}AsS\\H^3\end{cases} = 3S\begin{cases}H\\H\end{cases} + S^3\begin{cases}AsS\\K^3.\end{cases}$$

Il se dissout aussi dans les alcalis et, 6t l'ammoniaque concentré et les terres alcalines, il se forme un sulfure intermédiaire et un sel d'arsényle :

$$120\begin{cases}K\\K\end{cases} + 4S^3\begin{cases}AsS\\AsS\end{cases} = 5S^3\begin{cases}AsS\\K^3\end{cases} + 3O^3\begin{cases}AsO\\K^3\end{cases}$$

Il se produit la même réaction, lorsqu'on le fait bouillir avec les sels de carbonyle alcalins, mais il se dégage de l'anhydride de carbonyle.

§ 1333. *Préparation.* — On le prépare en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans une dissolution d'oxyde d'arsényle, le sulfure se précipite :

$$5S\begin{cases}H\\H\end{cases} + O^3\begin{cases}AsO\\AsO\end{cases} = 5O\begin{cases}H\\H\end{cases} + S^3\begin{cases}AsS\\AsS\end{cases}$$

On l'obtient encore en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans une dissolution d'oxyde d'arsényle et de potassium, il se produit du sulfure de sulfarsényle et de potassium et de l'eau :

Digitized by Google

$$O^3\begin{cases}AsO\\K^3\end{cases} + 4S\begin{cases}H\\H\end{cases} = S^3\begin{cases}AsS\\K^3\end{cases} + 4O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

On traite par le chlorure d'hydrogène qui décompose le sel sulfuré en chlorure de potassium soluble et sulfure de sulfarsényle insoluble :

$$S^3\begin{cases}AsS\\K^3\end{cases} + 3\,Cl,H = 3\,Cl,K + S^3\begin{cases}AsS\\H^3\end{cases}$$

ANHYDROSULFURE D'ARSÉNICUM $= S^3\begin{cases}As\\As\end{cases}$

§ 1334. *Synonymie.* — *Trisulfure d'arsenic, sulfide arsénieux.* Il est composé de :

Arsenic . . .	60,97
Soufre	39,03
	100,00

ce qui correspond à 2 atomes d'arsenic et 3 atomes de soufre, c'est-à-dire à la formule $S^3\begin{cases}As\\As.\end{cases}$

§ 1335. *Propriétés.* — Le sulfure d'arsénicum est un corps solide jaune, qui se fond et se sublime sans altération lorsqu'on le chauffe en vase clos ; mais si on le chauffe au contact de l'air, il se décompose, il brûle avec une flamme pâle en donnant lieu à de l'anhydride de bisulfuryle et de l'anhydride d'arsénicum :

$$2\,S^3\begin{cases}As\\As\end{cases} + 9\,O,O = 6\,O,SO + 2\,O^3\begin{cases}As\\As\end{cases}$$

Le sulfure d'arsénicum préparé par voie sèche est insoluble dans l'eau; mais s'il a été préparé par voie humide, l'eau en dissout une petite quantité et elle est colorée en jaune. L'oxyde de nitryle et l'eau régale le décomposent, ils abandonnent de l'oxygène au soufre et à l'arsenic pour les transformer en oxyde de sulfuryle et en oxyde d'arsényle :

$$S^3\begin{cases}As\\As\end{cases} + \frac{7\,O,O}{6\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}} = 3\,O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} + 2\,O^3\begin{cases}AsO\\H^3\end{cases}$$

Le sulfure d'arsénicum fait la double décomposition avec les sulfures alcalins pour former des sulfures intermédiaires :

$$3\,S\begin{cases}K\\K\end{cases} + S^3\begin{cases}As\\As\end{cases} = 2\,S^3\begin{cases}As\\K^3\end{cases}$$

Il se dissout aussi dans les alcalis et dans l'ammoniaque en produisant des sulfures intermédiaires et des sels d'arsénicum :

$$3O\begin{cases}K\\K\end{cases} + S^3\begin{cases}As\\As\end{cases} = S^3\begin{cases}As\\K^3\end{cases} + O^3\begin{cases}As\\K^3\end{cases}$$

Les sels de carbonyle alcalins le dissolvent également avec dégagement d'anhydride de carbonyle. Ce sulfure ressemble assez, par son aspect, au sulfure de sulfarsényle. Pour les distinguer l'un de l'autre, on dissout la substance à essayer dans l'ammoniaque, on y verse de l'oxyde de nitryle et d'argenticum et on filtre. Il reste une liqueur qui, traitée par l'oxyde de nitryle, donne un précipité jaune avec le sulfure d'arsénicum, et un précipité rouge brique avec le sulfure de sulfarsényle ; le premier précipité est de l'oxyde d'arsénicum et d'argenticum ($O^3\begin{cases}As\\Ag^3\end{cases}$), le second est de l'oxyde d'arsényle et d'argenticum ($O^3\begin{cases}AsO\\Ag^3\end{cases}$).

L'ammoniaque transforme d'abord les sulfures en sels sulfurés d'ammonium solubles :

$$S^3\begin{cases}As\\H^3\end{cases} + 3\,O\begin{cases}AzH^4\\H\end{cases} = S^3\begin{cases}As\\3\,AzH^4\end{cases} + 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

$$S^3\begin{cases}AsS\\H^3\end{cases} + 3\,O\begin{cases}AzH^4\\H\end{cases} = S^3\begin{cases}AsS\\3\,AzH^4\end{cases} + 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Ces deux sels font la double décomposition avec le sel d'argenticum pour former des sels sulfurés d'argenticum :

$$S^3\begin{cases}As\\3\,AzH^4\end{cases} + 3\,O\begin{cases}AzO^2\\Ag\end{cases} = S^3\begin{cases}As\\Ag^3\end{cases} + 3\,O\begin{cases}AzO^2\\AzH^4\end{cases}$$

$$S^3\begin{cases}AsS\\3\,AzH^4\end{cases} + 3\,O\begin{cases}AzO^2\\Ag\end{cases} = S^3\begin{cases}AsS\\Ag^3\end{cases} + 3\,O\begin{cases}AzO^2\\AzH^4\end{cases}$$

L'oxygène de l'oxyde de nitryle réagit sur ces deux sels sulfurés qu'il transforme en sels oxygénés correspondant :

$$S^3\begin{cases}As\\Ag^3\end{cases} + \frac{6\,O,O}{3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}} = O^3\begin{cases}As\\Ag^3\end{cases} + 3\,O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases}$$

$$S^3\begin{cases}AsS\\Ag^3\end{cases} + \frac{8\,O,O}{4\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}} = O^3\begin{cases}AsO\\Ag^3\end{cases} + 4\,O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases}$$

Digitized by Google

§ 1336. *Préparation.* — On prépare le sulfure d'arsénicum en fondant un mélange d'oxyde d'arsénicum et de soufre dans les proportions convenables :

$$4\,O^3\left\{\begin{matrix}As\\As\end{matrix}\right. + 9\,S,S = 4\,S^3\left\{\begin{matrix}As\\As\end{matrix}\right. + 6\,O,SO$$

On peut le préparer par voie humide, en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans une dissolution d'anhydride d'arsénicum dans le chlorure d'hydrogène; le sulfure se précipite :

$$O^3\left\{\begin{matrix}As\\As\end{matrix}\right. + 3\,S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + S^3\left\{\begin{matrix}As\\As\end{matrix}\right.$$

§ 1337. *Etat naturel.* — On rencontre le sulfure d'arsénicum dans la nature, il constitue un minéral appelé *orpiment.* On le trouve en lames flexibles, brillantes, ou en masse d'un beau jaune, soluble dans la potasse.

§ 1338. *Usages.* — On l'emploie pour teindre en jaune; on se sert à cet effet de sa dissolution dans l'ammoniaque. On s'en sert aussi en peinture pour désoxyder l'indigo et le rendre soluble dans l'eau.

3°. — GROUPE ANTIMONIQUE.

§ 1339. Le groupe antimonique renferme deux sulfures analogues aux précédents, ce sont :

Le sulfure de sulfantimonyle	Dérivé primaire . .	$S^3\left\{\begin{matrix}SbS\\H^3\end{matrix}\right.$
	Dérivé secondaire .	$S^3\left\{\begin{matrix}SbS\\SbS\end{matrix}\right.$
Le sulfure d'antimonicum	Dérivé primaire . .	$S^3\left\{\begin{matrix}Sb\\H^3\end{matrix}\right.$
	Dérivé secondaire .	$S^3\left\{\begin{matrix}Sb\\Sb\end{matrix}\right.$

ANHYDROSULFURE DE SULFANTIMONYLE $= S^3\left\{\begin{matrix}SbS\\SbS\end{matrix}\right.$

§ 1340. *Synonymie.* — *Persulfure d'antimoine, sulfide antimonique.* Il est composé de :

Antimoine , . .	60,39
Soufre	39,61
	100,00

soit 2 atomes d'antimoine et 5 atomes de soufre.

Digitized by Google

§ 1341. *Propriétés.* — Le sulfure de sulfantimonyle se présente sous la forme d'une poudre d'un rouge-jaunâtre. Il se fond et se décompose par la chaleur en soufre et sulfure d'antimonicum :

$$S^3\left\{\begin{matrix}SbS\\SbS\end{matrix}\right. + S^3\left\{\begin{matrix}SbS\\SbS\end{matrix}\right. = 2\,S.S + 2\,S^3\left\{\begin{matrix}Sb\\Sb\end{matrix}\right.$$

Il est insoluble dans les acides qui n'oxydent pas l'antimoine dans ce cas. Lorsqu'on le traite par les liquides dissolvant du soufre, il se transforme en sulfure d'antimonicum.

Il se combine aux sulfures alcalins pour former des sulfures intermédiaires, parmi lesquels nous citerons particulièrement le sulfure de sulfantimonyle et de sodium $S^3\left\{\begin{matrix}SbS\\Na^3\end{matrix}\right.$ qui se présente en cristaux incolores ou d'un jaune pâle, très-solubles dans l'eau, sa dissolution est décomposée par les acides qui en précipitent du sulfure de sulfantimonyle hydraté employé en médecine sous le nom de *soufre doré d'antimoine.*

Le sulfure de sulfantimonyle est aussi soluble dans les alcalis, et les sels de carbonyle alcalins avec dégagement d'anhydride de carbonyle, en donnant lieu à un mélange de sel sulfuré et de sel d'antimonyle :

$$4\,S^3\left\{\begin{matrix}SbS\\SbS\end{matrix}\right. + 12\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. = 5\,S^3\left\{\begin{matrix}SbS\\K^3\end{matrix}\right. + 3\,O^3\left\{\begin{matrix}SbO\\K^3\end{matrix}\right.$$

Il chasse aussi le sulfure d'hydrogène des sulfures hydratés :

$$S^3\left\{\begin{matrix}SbS\\H^3\end{matrix}\right. + 3\,S\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. = S^3\left\{\begin{matrix}SbS\\K^3\end{matrix}\right. + 3\,S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

§ 1342. *Préparation.* — On broye ensemble 18 parties de sulfure d'antimonicum, 12 parties d'oxyde de carbonyle et de sodium, 13 parties de chaux vive et 3½ parties de soufre. On introduit ce mélange dans un flacon rempli d'eau et on l'abandonne à lui-même pendant 2 à 3 jours en agitant de temps en temps. L'oxyde de carbonyle et de sodium réagit d'abord sur la chaux pour former de l'oxyde de carbonyle et de calcium et de l'oxyde de sodium :

$$6\,O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Na^2\end{matrix}\right. + 6\,O\left\{\begin{matrix}Ca\\Ca\end{matrix}\right. = 6\,O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Ca^2\end{matrix}\right. + 6\,O\left\{\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right.$$

L'oxyde de sodium ainsi formé donne, en présence du sulfure d'antimonicum, du sulfure d'antimonicum et de sodium, et de l'oxyde d'antimonicum et de sodium :

$$6\,O\left\{\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right. + 2S^3\left\{\begin{matrix}Sb\\Sb\end{matrix}\right. = 2S^3\left\{\begin{matrix}Sb\\Na^3\end{matrix}\right. + 2\,O^3\left\{\begin{matrix}Sb\\Na^3\end{matrix}\right.$$

Digitized by Google

Enfin le soufre réagit sur le sulfure d'antimonicum et de sodium pour le transformer en sulfure de sulfantimonyle et de sodium :

$$2S^3\begin{cases}Sb\\Na^3\end{cases} + S,S = 2S^3\begin{cases}Sb\\Na^3\end{cases}$$

On filtre pour séparer l'oxyde de carbonyle et de calcium insoluble Alors on verse, dans la liqueur, du chlorure d'hydrogène qui décompose le sulfure de sulfantimonyle et de sodium en chlorure de sodium soluble et en sulfure de sulfantimonyle insoluble qui se précipite :

$$2S^3\begin{cases}SbS\\Na^3\end{cases} + 6\,Cl,H = 6\,Cl,Na + 2S^3\begin{cases}SbS\\H^3\end{cases}$$

ANHYDROSULFURE D'ANTIMONICUM $= S^3\begin{cases}Sb\\Sb\end{cases}$.

§ 1343. Le sulfure d'antimonicum est composé de :

Antimoine. . .	71,77
Soufre	28,23
	100,00

soit 2 atomes d'antimoine et 3 atomes de soufre; sa formule est donc représentée par $S^3_2\begin{cases}Sb\\Sb\end{cases}$. On le nomme généralement *protosulfure d'antimoine, sulfure antimon ique.*

§ 1344. *Propriétés physiques.* — Le sulfure d'antimonicum, obtenu par voie sèche par la combinaison directe de l'antimoine et du soufre, est gris d'acier, possède l'éclat métallique, une texture cristalline. Il est très-fusible, il se fond à la flamme d'une bougie; il est volatil, et on peut le distiller sans altération dans un courant d'anhydride de carbonyle ou d'azote, mais l'opération est lente. Lorsqu'on le broie sous l'eau, il s'hydrate et se transforme en une poudre d'un rouge-brun d'autant plus claire que les particules sont plus tenues.

§ 1345. — *Propriétés chimiques.* — Lorsqu'on chauffe le sulfure d'antimonicum au contact de l'air, il est décomposé, l'oxygène se combine à l'antimoine pour former de l'oxyde d'antimonyle qui reste combiné au sulfure pour former un oxy-sulfure dont la composition varie.

Il est décomposé par tous les métaux qui ont de l'affinité pour le soufre. Ainsi, il est réduit par l'hydrogène à la chaleur rouge ; dans une première double décomposition, il se forme du sulfure d'hydrogène et de l'antimoniure d'hydrogène :

$$S^3\begin{cases}Sb\\Sb\end{cases} + 6\,H,H = 3\,S\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2\,Sb\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

Digitized by Google

Mais l'antimoniure d'hydrogène, en présence d'une autre molécule de sulfure d'antimonicum, donne encore du sulfure d'hydrogène et de l'antimoine métallique :

$$2\,Sb\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + S^3\left\{\begin{matrix}Sb\\Sb\end{matrix}\right. = 3\,S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + 2\,Sb,Sb$$

Le carbone le décompose de la même manière à la chaleur blanche, en donnant du sulfure de sulfocarbonyle et de l'antimoine.

Le fer et beaucoup d'autres métaux le réduisent aussi, s'emparent du soufre et éliminent l'antimoine.

Le sulfure d'antimonicum est attaqué par un grand nombre d'oxydes. L'oxyde de nitryle le décompose en formant de l'oxyde d'antimonicum insoluble, le soufre est transformé en oxyde de sulfuryle. L'oxyde de nitryle est décomposé par la chaleur et agit par son oxygène :

$$\frac{6\,O,O}{3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.} + S^3\left\{\begin{matrix}Sb\\Sb\end{matrix}\right. = O^3\left\{\begin{matrix}Sb\\Sb\end{matrix}\right. + 3\,O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right.$$

L'eau régale agit de la même manière.

L'oxyde de sulfuryle l'attaque aussi à chaud, il se produit de l'anhydride de bisulfuryle et de l'oxyde de sulfuryle et d'antimonyle :

$$10\,O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. + S^3\left\{\begin{matrix}Sb\\Sb\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\(SbO)^2\end{matrix}\right. + \frac{12\,O,SO}{10\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}$$

Le chlorure d'hydrogène le dissout à l'aide d'une faible chaleur en donnant lieu à du chlorure d'antimonicum ($Cl^3.Sb$) et à un dégagement d'hydrogène :

$$6\,Cl,H + S^3\left\{\begin{matrix}Sb\\Sb\end{matrix}\right. = 2\,Cl^3,Sb + 3\,S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Le sulfure d'antimonicum est décomposé, tant par la voie sèche que par la voie humide, par les alcalis, il se forme alors de l'oxyde d'antimonicum et de potassium et du sulfure d'antimonicum et de potassium :

$$S^3\left\{\begin{matrix}Sb\\Sb\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. = \underset{\text{Oxyde d'antimonicum et de potassium.}}{O^3\left\{\begin{matrix}Sb\\K^3\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Sulfure d'antimonicum et de potassium.}}{S^3\left\{\begin{matrix}Sb\\K^3\end{matrix}\right.}$$

On obtient la même réaction avec les sels de carbonyle alcalins, mais il se dégage de l'anhydride de carbonyle.

Lorsqu'on chauffe au rouge sombre le sulfure d'antimonicum avec de l'oxyde de nitryle et de potassium, il est décomposé. Le nitre se dédouble

Digitized by Google

d'abord en oxyde de potassium et en oxyde de nitryle que la chaleur décompose en azote et oxygène :

$$6O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right. + 6O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right. = \frac{6\ Az,Az}{11\ O,O} + \frac{4\ O,O}{6O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.}$$

L'oxygène et l'oxyde de potassium réagissent alors sur le sulfure d'antimonicum pour le transformer en sel d'antimonyle et sel de sulfuryle :

$$S^3\left\{\begin{matrix}Sb\\Sb\end{matrix}\right. + \frac{7\ O,O}{6O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.} = 2\ O^3\left\{\begin{matrix}SbO\\K^3\end{matrix}\right. + 3\ O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right.$$

Le sulfure d'antimonicum fait la double décomposition avec les sulfures alcalins pour former des sels sulfurés qui ont pour formule générale $S^3\left\{\begin{matrix}Sb\\M^3\end{matrix}\right.$. Ces sels peuvent exister anhydres, mais ils sont décomposés par l'eau, de manière que le sulfure alcalin se dissout dans une petite quantité de sulfure d'antimonicum, pendant que la plus forte proportion se sépare sous forme d'une masse floconneuse d'un brun-rougeâtre. D'auto part, lorsqu'on fait bouillir le sulfure d'antimonicum dans une dissolution aqueuse de potasse, il s'y dissout, mais la plus grande partie du sulfure d'antimonicum se sépare, à mesure que le liquide se refroidit, sous forme de flocons bruns. Cette réaction explique la formation du composé nommé *Kermès minéral.* Pour préparer ce composé, on fait réagir le sulfure d'antimonicum avec un poids équivalent dep otasse ou de soude, en les fondant à une chaleur modérée, on obtient, comme nous l'avons vu plus haut, du sulfure d'antimonicum et de potassium et de l'oxyde d'antimonicum et de potassium :

$$S^3\left\{\begin{matrix}Sb\\Sb\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. = S^3\left\{\begin{matrix}Sb\\K^3\end{matrix}\right. + O^3\left\{\begin{matrix}Sb\\K^3\end{matrix}\right.,$$

On pulvérise la masse, on la traite par l'eau bouillante, puis on la jette sur un filtre pour séparer les sulfures étrangers insolubles. A mesure que l'eau se refroidit, les sels d'antimonicum en dissolution se décomposent et il se produit un précipité de couleur chocolat qui est un mélange de sulfure d'antimonicum et d'oxyde d'antimonicum et qui constitue le composé connu sous le nom de *Kermès*. On le recueille sur un filtre. Il contient toujours un peu de sulfure d'antimonicum et de potassium auquel on doit attribuer la différence de couleur qui existe dans les divers Ke rmès.

Les eaux-mères du Kermès contiennent du sulfure d'antimonicum combiné à du suifure alcalin. Si l'on y verse un acide, il se précipite du

Digitized by Google

sulfure d'antimonicum hydraté mélangé de sulfure de sulfantimonyle et qui constitue le composé connu sous le nom de *soufre doré d'antimoine.*

§ 1346. *Etat naturel.* — On rencontre l'anhydrosulfuro d'antimonicum dans la nature, il constitue un minérai appelé *Stibine.* La stibine cristallise en prisme rhombique, possède une couleur gris de plomb, un éclat métallique prononcé. Sa densité est de 4.6. Elle est fragile, fusible au chalumeau. On l'exploite, pour en extraire l'antimoine du commerce, sous forme de masse lamellaire mélangé de sulfure de fer.

§ 1347. *Préparation.* — On peut obtenir le sulfuro d'antimonicum artificiellement par deux procédés, l'un par voie sèche, l'autre par voie humide.

1°. On fond ensemble au rouge, dans un creuset, un mélange de soufre et d'antimoine ou d'oxyde d'antimonicum :

$$3S,S + 2Sb,Sb = 2S^3\begin{cases}Sb\\Sb\end{cases}$$

$$9S,S + 4O^3\begin{cases}Sb\\Sb\end{cases} = 4S^3\begin{cases}Sb\\Sb\end{cases} + 6O,SO$$

2° On fait passer un courant de sulfure d'hydrgène dans une dissolution de chlorure d'antimonicum (Cl^3,Sb) additionnée d'un peu de chlorure d'hydrogène. Il se forme un précipité orangé de sulfure d'antimonicum hydraté très-soluble dans les sulfures alcalins et qui s'altère à l'air.

$$2Cl^3,Sb + 3S\begin{cases}H\\H\end{cases} = 6Cl,H + S^3\begin{cases}Sb\\Sb\end{cases}$$

§ 1348. *Oxysulfures d'antimoine.* — L'oxyde d'antimonicum et le sulfure d'antimonicum peuvent se combiner pour former des oxysulfures dont la couleur varie avec les quantités des composants et qui sont connus sous les noms de : *verre d'antimoine, foie d'antimoine, crocus.* On les obtient par le grillage incomplet de l'anhydrosulfure d'antimonicum. Cette combinaison est rouge, transparente; elle devient de plus en plus grise et opaque au fur et à mesure que la proportion de sulfure augmente.

Le verre d'antimoine est rouge, transparent, vitreux, sa composition correspond à la formule :

$$\begin{matrix}O^{27}\\S^3\end{matrix}\begin{cases}Sb^{18}\\Sb^2\end{cases} = 9O^3\begin{cases}Sb\\Sb\end{cases} + S^3\begin{cases}Sb\\Sb\end{cases}$$

soit 1 partie de sulfure pour 8 parties d'oxyde.

Le crocus est jaune-rougeâtre, opaque, il renferme 8 parties d'oxyde pour 2 de sulfure, soit 9 molécules du premier pour 2 du second :



$$9\,O^3\left\{\begin{matrix}Sb\\Sb\end{matrix}\right. + 2\,S^3\left\{\begin{matrix}Sb\\Sb\end{matrix}\right. = \begin{matrix}O^{27}\\S^{6}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Sb^{18}\\Sb^{4}\end{matrix}\right.$$

Le foie d'antimoine est gris, opaque, il contient 8 parties d'oxyde et 4 de sulfure, soit 9 molécules d'oxyde et 4 de sulfure :

$$9\,O^3\left\{\begin{matrix}Sb\\Sb\end{matrix}\right. + 4\,S^3\left\{\begin{matrix}Sb\\Sb\end{matrix}\right. = \begin{matrix}O^{27}\\S^{12}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Sb^{18}\\Sb^{8}\end{matrix}\right.$$

On rencontre de ces oxysulfures dans la nature.

B. -- SÉRIE BORIQUE.

§ 1349. — La série borique renferme deux groupes de sulfures tribasiques :

1°. — Le *groupe borique*.

2°. — Le *groupe silicique*.

1°. — GROUPE BORIQUE.

§ 1350. Le groupe borique contient un sulfure correspondant à l'oxyde de bore, c'est le *sulfure de bore*.

ANHYDROSULFURE DE BORE $= S^3\left\{\begin{matrix}Bo\\Bo\end{matrix}\right.$

§ 1351. On prépare ce composé en chauffant au rouge-blanc du bore dans de la vapeur de soufre: le bore brûle alors avec une flamme rouge en donnant lieu à de l'anhydrosulfure de bore, mais ce dernier ne tarde pas à entourer le métal et à le préserver du contact du soufre; de sorte que la combinaison n'est que superficielle. Le sulfure de bore est blanc-grisâtre. Il est décomposé par l'eau, il se produit du sulfure d'hydrogène qui se dégage de l'oxyde de bore qui se dissout :

$$S^3\left\{\begin{matrix}Bo\\Bo\end{matrix}\right. + 6\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 3S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + 2\,O^3\left\{\begin{matrix}Bo\\H^3\end{matrix}\right.$$

Comme il ne se dépose pas de soufre, on en déduit que le sulfure de bore possède une composition analogue à celle de l'oxyde, c'est-à-dire, qu'il est composé de 3 atomes de soufre et 2 atomes de bore.

2° — GROUPE SILICIQUE.

§ 1352. Le groupe silicique renferme un sulfure analogue au précédent : Le *sulfure de silicium*.

Digitized by Google

ANHYDROSULFURE DE SILICIUM $= S^3\begin{cases}Si\\Si\end{cases}$

§ 1353. On l'obtient en chauffant du silicium au rouge blanc dans de la vapeur de soufre, le métal brûle avec une flamme rouge ; mais la combustion ne se fait pas complètement, elle est arrêtée par le composé qui se forme et qui préserve le métal du contact du soufre. On obtient ainsi une substance terreuse, blanche qui n'est pas altérée par l'air sec, qui n'est décomposée que très-lentement par la chaleur rouge et l'air en donnant de l'anhydride de bisulfuryle et de l'anhydride de silicium. Mais l'eau et l'air humide le décomposent, il se forme alors du sulfure d hydrogène qui se dégage et de l'oxyde de silicium qui est soluble dans l'eau ; il ne se dépose pas du soufre, ce qui démontre que, dans cette réaction, le soufre du composé est remplacé par une quantité équivalente d'oxygène, et que le sulfure de silicium est composé, comme l'oxyde, de 3 atomes de soufre et 2 atomes de silicium.

C. — SÉRIE PLATINIQUE.

§ 1354. Cette série peut être divisée en 4 groupes renfermant des sulfures correspondant aux oxydes négatifs de la série platinique. Ce sont :

1°. Le *groupe aurique*.
2°. Le *groupe osmique*.
3°. Le *groupe iridique*.
4°. Le *groupe ruthénique*.

1°. — GROUPE AURIQUE.

ANHYDROSULFURE D'OR $= S^3\begin{cases}Au\\Au\end{cases}$

§ 1355. *Synonymie.* — Persulfure d'or. Sulfide aurique.

On le prépare en précipitant une dissolution étendue de chlorure d'or par le sulfure d hydrogène :

$$2Cl^3,Au \quad + \quad 3S\begin{cases}H\\H\end{cases} \quad = \quad 6\,Cl,H \quad + \quad S^3\begin{cases}Au\\Au\end{cases}$$

On l'obtient encore en faisant fondre du persulfure de potassium avec de l'or en excès, il se produit du sulfure d'or et de potassium $S^2\begin{cases}Au\\K\end{cases}$; on dissout la masse dans l'eau et on précipite la dissolution par un acide.

C'est un précipité jaune-brunâtre qui abandonne son soufre à une dou-

Digitized by Google

ce chaleur. Il se dissout dans la potasse à l'état de sulfure d'or et de potassium, en abandonnant de l'or métallique ; la potasse cède son oxygène au soufre et le potassium réduit se combine avec une certaine quantité de soufre qu'il enlève aussi à l'or ; de sorte que l'or, qui était uni à ces deux portions, est réduit. Ce sulfure renferme :

Or	80,47
Soufre	19,53
	100,00

2° GROUPE OSMIQUE.

§ 1356. Lorsqu'on fait passer un courant de sulfure d'hydrogène dans une dissolution de chlorure d'osmium (Cl^3,Os) il se produit un précipité brun-jaunâtre qui paraît être le sulfure d'osmium $S^3\left\{\begin{matrix}Os\\Os.\end{matrix}\right.$

§ 1357. On connaît aussi le sulfure correspondant à l'oxyde d'osmyle, et qui serait donc le *sulfure de sulfosmyle* = S,OsS. On l'obtient en faisant arriver un courant de sulfure d'hydrogène dans une dissolution d'oxyde d'osmyle ; la liqueur brunit, et en y versant un acide il se précipite du sulfure de sulfosmyle en brun-noirâtre, par la dessication il devient noir. Par la chaleur il perd une partie de son soufre et devient gris métallique. Ce sulfure est soluble dans l'oxyde de nitryle étendu, il est insoluble dans les alcalis et les sulfures alcalins.

3° GROUPE IRIDIQUE.

§ 1358. Lorsqu'on précipite une dissolution de chlorure d'iridium (Cl^3,Ir) par un courant de sulfure d'hydrogène, il se produit un précipité brun-jaunâtre qui paraît être du sulfure d'iridium ($S^3\left\{\begin{matrix}Ir\\Ir\end{matrix}\right.$), mais qui n'a pas été étudié.

II. — DES SULFURES POSITIFS.

§ 1359. Les sulfures positifs dérivent du type eau en remplaçant le radical oxygène par le radical soufre, et le radical hydrogène par un radical positif. Suivant que cette dernière substitution porte sur une partie seulement ou sur la totalité de l'hydrogène, on les a nommés :

1°. *Dérivés primaires*, ou *sulfure hydratés*, ou *sulfhydrates*.
2°. *Dérivés secondaires*, ou *sulfures anhydres*, ou *anhydrosulfures*.

Les sulfures positifs correspondent aux oxydes positifs ; chaque oxyde positif possède son sulfure correspondant que l'on obtient en remplaçant l'oxygène par une quantité équivalente de soufre. Ces sulfures sont généralement appelés *sulfobases*. Ils sont dits : *monatomiques*, *biatomiques*, *triatomiques*... suivant qu'ils dérivent de 1, 2, 3... molécules d'eau.

Exemples :

a. Sulfobases monatomiques :

Sulfure de potassium { Dérivé primaire $= S\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.$; Dérivé secondaire $= S\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.$

b. Sulfobases biatomiques :

Sulfure de platinicum { Dérivé primaire $= S^2\left\{\begin{matrix}Pl\\H^2\end{matrix}\right.$; Dérivé secondaire $= S^2\left\{\begin{matrix}Pl\\Pl\end{matrix}\right.$

c. Sulfobases triatomiques :

Sulfure de ferricum { Dérivé primaire $= S^3\left\{\begin{matrix}Fe^2\\H^3\end{matrix}\right.$; Dérivé secondaire $= S^3\left\{\begin{matrix}Fe^2\\Fe^2\end{matrix}\right.$

Les sulfures positifs peuvent se diviser en trois grandes catégories, comme les oxydes positifs :

1°. Les *sulfures positifs monatomiques*.
2°. Les *sulfures positifs biatomiques*.
3°. Les *sulfures positifs triatomiques*.

Chacune de ces catégories sera subdivisée en *séries*, et chacune de ces séries en *groupes* correspondant aux séries et aux groupes des oxydes positifs.

Les sulfures positifs ont une formule analogue à celles des oxydes positifs, savoir :

a. Sulfures positifs monatomiques $= S\left\{\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right.$ ou $S\left\{\begin{matrix}M^2\\M^2\end{matrix}\right.$

b. Sulfures positifs biatomiques $= S^2\left\{\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right.$.

c. Sulfures positifs triatomiques $= S^3\left\{\begin{matrix}M^2\\M^2\end{matrix}\right.$.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES ANHYDROSULFURES POSITIFS
(DÉRIVÉS SECONDAIRES).

§ 1360. *Propriétés physiques.* — Les anhydrosulfures positifs sont tous solides, cassants, sauf celui d'argent qui est malléable. Ils sont insipides et

Digitized by Google

inodores, excepté les sulfures des métaux positifs des deux premières séries qui sont solubles et qui ont une odeur et une saveur. Leur couleur est très-variable, quelques-uns ont l'éclat métallique. La densité des sulfures est moindre que celle du métal qui y entre, à moins que le métal ne soit moins dense que le soufre. Les sulfures, qui ne sont pas décomposés par la chaleur, se fondent et ils sont plus fusibles que le métal lorsque ce dernier se fond à une température inférieure à la chaleur rouge, ils le sont moins dans le cas contraire. Les métaux fixes donnent des sulfures fixes, les métaux volatils donnent des sulfures volatils mais moins cependant que le métal.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES ANHYDROSULFURES POSITIFS.

§ 1361. *Action de la chaleur.* — Tous les sulfures, à l'exception des sulfures d'or et de platine, résistent à l'action de la chaleur. Les polysulfures, sauf ceux des métaux des deux premières séries, sont décomposés en partie, et perdent une partie de leur soufre. D'après Régnault, le pentasulfure de potassium est ramené au rouge vif à l'état de trisulfure. Ordinairement chaque métal n'a qu'un degré de sulfuration qui supporte la chaleur rouge, dans un appareil distillatoire, sans perdre de soufre; et ce degré répond au degré d'oxydation qui constitue la plus forte base.

§ 1362. *Action du chlore.* — Si l'on fait passer un courant de chlore sur un sulfure chauffé au rouge, ce gaz se combine à la fois au métal et au soufre pour former un chlorure métallique et du chlorure de soufre :

$$S\begin{cases}M\\M\end{cases} + 2\,Cl,Cl = 2\,Cl,M + Cl^2,S$$

Si l'action a lieu par voie humide, on obtient encore la même double décomposition ; mais le chlorure de soufre formé est ensuite décomposé par l'eau en donnant lieu, comme nous le verrons plus tard, à de l'oxyde de sulfuryle et un dépôt de soufre.

Le brôme et l'iode se comportent de la même manière que le chlore.

§ 1363. *Action de l'hydrogène.* — L'hydrogène agit sur les sulfures de la même manière que sur les oxydes, mais comme il possède moins d'affinité pour le soufre que pour l'oxygène, il s'ensuit que son action réductrice se réduit à la décomposition de quelques sulfures, alors il se produit du sulfure d'hydrogène et le métal est réduit. Nous expliquons cette réaction par deux doubles décompositions successives. Dans une première double décomposition, il se produit du sulfure d'hydrogène et un hydrure :

Digitized by Google

$$S\begin{cases}M\\M\end{cases} + 2\,H,H = S\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2\,H,M$$

Mais l'hydrure opère immédiatement une seconde double décomposition avec une seconde molécule de sulfure pour former encore du sulfure d'hydrogène et le métal :

$$2H,M + S\begin{cases}M\\M\end{cases} = S\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2\,M,M$$

§ 1364. *Action de l'oxygène.* — 1° *Par voie sèche.* — L'oxygène sec n'a pas d'action sur les sulfures à la température ordinaire. Mais il les décompose à l'aide de la chaleur et on obtient des produits différents suivant le métal du sulfure et la température à laquelle on a opéré.

Si le métal appartient aux deux premières séries, on obtient un sel de sulfuryle :

$$2\,S\begin{cases}M\\M\end{cases} + 4O,O = 2\,O^2\begin{cases}SO^2\\M^2\end{cases}$$

Si le sulfure est très-divisé, il s'enflamme spontanément à la température ordinaire.

Si le métal du sulfure appartient à la quatrième et à la cinquième série à l'exception de l'étain et du titane, on obtient des produits différents suivant la température.

Lorsqu'on opère à la chaleur rouge, et si le métal peut former un sel de sulfuryle indécomposable par la chaleur, on obtient un sel de sulfuryle le plus souvent mélangé d'oxyde ; exemple :

$$2\,S\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases} + 4O,O = 2O^2\begin{cases}SO^2\\Pb^2\end{cases}$$

Sulfure de plomb.

Si l'on opère à une température élevée, suffisante pour décomposer le sel de sulfuryle, on obtient un oxyde positif et il se dégage de l'anhydride de bisulfuryle :

$$2S\begin{cases}M\\M\end{cases} + 3O,O = 2O\begin{cases}M\\M\end{cases} + 2\,O,SO$$

Les sulfures de cuivre se comportent commes les sulfures de ces séries.

Avec les sulfures dont le métal appartient à la 5e série, ainsi qu'avec les sulfures d'étain, on obtiendra toujours un oxyde et de l'anhydride de bisulfuryle, parce que leurs sels de sulfuryle sont décomposés par la chaleur ; avec l'étain et le titane, il se produira de l'anhydride de stannyle ou de titanyle :

$$S\begin{cases}Sn\\Sn\end{cases} + 2O,O = O,Sn^2O + O,SO$$

Les sulfures des métaux de la septième série, ainsi que les sulfures d'argent et de mercure de la sixième, donneront de l'anhydride de bisulfuryle et le métal, parce que leurs oxydes sont décomposés par le feu:

$$S^2\begin{cases}Pl\\Pl\end{cases} + 5O,O = 2O,SO + \frac{Pl,Pl}{O,O}$$

2° L'oxygène agit d'une autre façon par voie humide que par voie sèche. Si le métal appartient aux deux premières séries, il se produira un oxyde et un sel d'oxysulfure de sulfuryle. Dans une première double décomposition, il se formera un oxyde et un polysulfure :

$$4S\begin{cases}K\\K\end{cases} + \frac{O,O}{2O\begin{cases}H\\H\end{cases}} = 4O\begin{cases}K\\H\end{cases} + 2S\begin{cases}KS\\K\end{cases}$$

Cette réaction n'est que partielle, elle s'arrête bientôt ; l'oxygène continuant à agir, se porte alors sur le polysulfure pour former un sel d'oxysulfure de sulfuryle et du métal :

$$2S\begin{cases}KS\\K\end{cases} + 5O,O = 2\,\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases}$$

Si, au lieu de l'oxygène, c'est l'air qui réagit, il se produit un sel de carbonyle, parce que l'anhydride de carbonyle de l'air réagit à son tour sur l'oxyde formé :

$$4O\begin{cases}K\\H\end{cases} + 2O,CO = 2O^2\begin{cases}CO\\K^2\end{cases} + 2O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Les polysulfures en dissolution donnent également de l'oxysulfure de sulfuryle et du métal, mais le soufre en excès se dépose, il n'y a que les bisulfures qui ne déposent pas de soufre.

Les sulfures des métaux qui s'oxydent facilement, se transforment, à l'air humide, en sel de sulfuryle, les plus altérables sont ceux qui contiennent le moins de soufre; nous citerons comme exemple le sulfure de ferrosum qui subit cette transformation avec dégagement de chaleur :

$$2S\begin{cases}Fe\\Fe\end{cases} + 4O,O = 2O^2\begin{cases}SO^2\\Fe^2\end{cases}$$

§ 1365. *Action du soufre.* — Le soufre pourra faire passer les sulfures à un degré supérieur d'oxydation.

§ 1366. *Action du carbone.* — A une haute température, le carbone réagit sur les sulfures de la même manière que sur les oxydes, (§ 513) c'est-à-dire qu'il les réduit à l'état métallique ou de carbure du métal et il se combine au soufre pour former de l'anhydrosulfure de sulfocarbonyle (S,CS).



§ 1367. *Action des métaux de la série phosphorique.* — Elle a été peu étudiée, mais leur affinité pour lo soufre et les métaux positifs, fait supposer qu'ils décomposent les sulfures en donnant un phosphure ou un arséniure et une combinaison du soufre avec le phosphore ou l'arsenic.

§ 1368. *Action des métaux positifs.* Lorsqu'on fait réagir un métal sur un sulfure, et que ce métal a plus d'affinité pour le soufre que celui du sulfure, il se produira un sulfure du métal réagissant et le métal du sulfure est réduit ; c'est ainsi que le fer réduit le sulfure de plomb en formant du sulfure de ferrosum. Ce cas peut s'expliquer par deux doubles décompositions comme nous l'avons exposé au § 728 dans l'action des métaux sur les sels et sur les oxydes.

1369. *Action de l'eau.* — Les anhydrosulfures des métaux des deux premières séries sont solubles dans l'eau. Le sulfure d'aluminicum est décomposé par l'eau en oxyde qui se précipite et en sulfure d hydrogène qui se dégage :

$$S^3\begin{cases}Al^2\\Al^2\end{cases} + 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} = O^3\begin{cases}Al^2\\Al^2\end{cases} + 3S\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Celui de magnésium agit de même dans l'eau chaude. Tous les autres anhydrosulfures sont insolubles dans l'eau.

A la chaleur rouge, l'eau décompose tous les sulfures en donnant des produits différents suivant la nature du métal. Si l'on fait passer de la vapeur d'eau sur un sulfure d'un métal des deux premières séries chauffé au rouge, on obtient un sel de sulfuryle et un dégagement d'hydrogène. L'eau est décomposée en hydrogène qui se dégage et en oxygène qui réagit sur le sulfure pour le transformer en sel de sufuryle (§ 1364).

Si le radical positif du sulfure est un métal de la troisième, de la quatrième ou de la cinquième série, on obtient un oxyde et du sulfure d'hydrogène :

$$S\begin{cases}M\\M\end{cases} + O\begin{cases}H\\H\end{cases} = O\begin{cases}M\\M\end{cases} + S\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Si l'oxydo peut passer à un degré supérieur d'oxydation il décompose l'eau dont il s'empare de l'oxygène et l hydrogène se dégage (§ 516).

Les anhydrosulfures des métaux des deux dernières séries sont décomposés faiblement à la chaleur rouge, et on obtient le métal et un dépôt de soufre. Le sulfure réagit d'abord sur l'eau pour former un oxyde et du sulfure d'hydrogène :

$$4S\begin{cases}M\\M\end{cases} + 4\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} = 4\,O\begin{cases}M\\M\end{cases} + 4\,S\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

L'oxyde et le sulfure non décomposé réagissent l'un sur l'autre pour donner le métal et de l'anhydride de bisulfuryle :

$$4\,O\begin{cases}M\\M\end{cases} + 2S\begin{cases}M\\M\end{cases} = 6\,M,M + 2O,SO$$

Alors l'anhydride de bisulfuryle réagit sur le sulfure d'hydrogène pour former de l'eau et un dépôt de soufre :

$$2O,SO + 4\,S\begin{cases}H\\H\end{cases} = 4O\begin{cases}H\\H\end{cases} + 3S,S$$

§ 1370. *Action des oxydes négatifs.* — Les acides anhydres obtenus directement et qui ne cèdent leur oxygène qu'avec beaucoup de difficultés, comme les anhydrides de phosphoryle, de bore ou de silicium, n'exercent aucune action sur les anhydrosulfures positifs.

Mais si l'anhydride est oxydant, il perdra de l'oxygène qui réagira sur l'anhydrosulfure pour le transformer en sel de sulfuryle.

Les acides hydratés agissent aussi sur les sulfures en donnant des produits variables suivant le métal du sulfure.

Avec les sulfures des métaux de la première ou de la deuxième série, les acides hydratés, même les plus faibles, donnent lieu à un sel oxygéné et à un dégagement de sulfure d'hydrogène :

$$S\begin{cases}K\\K\end{cases} + 2\,O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} = S\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2\,O\begin{cases}AzO^2\\K\end{cases}$$

Si c'est un monosulfure, la dissolution ne devrait pas se troubler, cependant elle prend toujours une teinte plus ou moins laiteuse, parce-qu'il est difficile d'obtenir une dissolution qui ne soit pas colorée, c'est-à-dire qui ne contiennent pas de traces de polysulfure. Ainsi, à l'air les monosulfures deviennent jaunes et si l'on y verse un acide, il se forme un dépôt de soufre ; à l'abri de l'air il ne se déposerait pas de soufre. Avec les polysulfures, on obtient du soufre et du sulfure d'hydrogène, et l'on peut dire que les polysulfures laissent déposer une quantité de soufre égale à la quantité qu'ils contiennent moins un :

$$S\begin{cases}K\\K\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases} + S\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

$$2\,S^2K^2 + 2\,O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = 2\,O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases} + \frac{2S\begin{cases}H\\H\end{cases}}{S,S}$$

$$S^3K^2 + O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases} + \frac{S\begin{cases}H\\H\end{cases}}{2S,S}$$

Digitized by Google

§ 1371. *Action de l'oxyde de nitryle.* — A froid l'oxyde de nitryle attaque un grand nombre de sulfures, à chaud il les attaque tous. Alors il se dégage des vapeurs nitreuses et il se forme un sel de nitryle. Dans une première double décomposition, il se produit un sel de nitryle et du sulfure d'hydrogène :

$$S\begin{cases}M\\M\end{cases} + 2O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} = 2O\begin{cases}AzO^2\\M\end{cases} + S\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Alors le sulfure d'hydrogène est décomposé par l'oxyde de nitryle non décomposé en donnant des vapeurs nitreuses et un dépôt de soufre (§ 1290).

Il faut en excepter les sulfures des métaux qui peuvent former des oxydes négatifs comme l'étain, le titane, le molybdène, le tungstène et le tantale qui donnent alors un oxyde négatif et non un sel de nitryle.

Si l'acide est concentré, il réagit sur le soufre pour le transformer en oxyde de sulfuryle (§ 544), mais seulement lorsque tout le sulfure aura été décomposé. Alors s'il peut se former, avec l'oxyde de sulfuryle, un sel insoluble, il se produira, c'est ce qui a lieu par exemple avec le plomb.

§ 1372. *Action de l'oxyde de sulfuryle.* — Cet acide n'attaque que les sulfures des métaux très-oxydables, et encore est-il sans action sur les polysulfures de fer et le sulfure de zinc, mais il attaque le sulfure de mercure. Dans cette action, il se produit un sel de sulfuryle et un dégagement de sulfure d'hydrogène :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} + S\begin{cases}M\\M\end{cases} = O^2\begin{cases}SO^2\\M^2\end{cases} + S\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

§ 1373. *Action du sulfure d'hydrogène.* — Le sulfure d'hydrogène se combine avec les anhydrosulfures des métaux des deux premières séries en dissolution dans l'eau, en donnant des sulfures hydratés :

$$S\begin{cases}K\\K\end{cases} + S\begin{cases}H\\H\end{cases} = 2S\begin{cases}K\\H\end{cases}$$

$$S\begin{cases}Ca\\Ca\end{cases} + S\begin{cases}H\\H\end{cases} = 2S\begin{cases}Ca\\H\end{cases}$$

Les sulfures négatifs formés par l'antimoine, le tungstène, le vanadium, le molybdène et l'étain, se dissolvent dans les sulfures alcalins pour former des sels sulfurés :

$$S^3\begin{cases}Sb\\Sb\end{cases} + 3S\begin{cases}K\\K\end{cases} = 2S^3\begin{cases}Sb\\K^3\end{cases}$$

§ 1374. *Action des oxydes positifs.* — Les sulfures positifs se décom-

Digitized by Google

posent en présence de certains oxydes positifs, le soufre du sulfure s'échange contre l'oxygène de l'oxyde, pour former un nouveau sulfure et un nouvel oxyde ; c'est le métal le plus électro-positif qui s'empare de l'oxygène.

Les alcalis dissolvent les sulfures des métaux électro-négatifs, lorsque ces sulfures ont été préparés par voie humide.

Les oxydes et les sulfures des métaux peu oxydables se décomposent réciproquement par la chaleur, et on obtient, si l'oxyde et le sulfure se trouvent dans les proportions voulues, le métal réduit et de l'anhydride de bisulfuryle ; c'est ce qui se passe avec l'oxyde et le sulfure de plomb par exemple :

$$S\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases} + 2O\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases} = O,SO + 3Pb,Pb$$

Mais les oxydes et les sulfures d'un même métal très-oxydable se combinent sans se décomposer et forment des oxysulfures. Ainsi, l'oxyde d'antimonicum se combine avec le sulfure d'antimonicum pour former un oxysulfure d'antimonicum (§ 1348). Il en est de même avec le manganèse, le cobalt et le zinc.

§ 1375. *Action des sulfures entr'eux.* — On trouve dans la nature des combinaisons de deux sulfures. Les sulfures négatifs et les sulfures positifs se combinent pour former des sels sulfurés.

ÉTAT NATUREL DES ANHYDROSULFURES POSITIFS.

§ 1376. On trouve dans la nature un grand nombre d'anhydrosulfures positifs, parmi lesquels nous citerons les anhydrosulfures de fer, de cobalt, de zinc, de plomb, de cuivre, d'argent de mercure.

PRÉPARATION DES ANHYDROSULFURES POSITIFS.

§ 1377. On peut préparer les anhydrosulfures positifs par plusieurs procédés :

1°. Par l'action directe du soufre sur les métaux fusibles. On mélange le métal en proportions convenables avec le soufre très-divisé et on projette le tout dans un creuset rouge de feu. Si le métal est difficile à fondre, on le soumet à l'action du soufre en vapeurs.

2°. En faisant réagir le soufre sur un oxyde. Ce procédé n'est applicable que si l'oxyde est décomposé par le soufre, et il se forme en outre une petite quantité de sel de sulfuryle (§ 511).

3°. Par l'action du sulfure d'hydrogène à froid et à chaud sur tous les oxydes, sauf ceux des métaux de la troisième série.

Digitized by Google

4°. En faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans un sel oxygéné soluble renfermant le radical du sulfure à préparer. C'est une méthode très-employée et qui donne toujours des composés bien définis et très-purs.

5°. D'après Fremy, le sulfure de sulfocarbonyle est l'agent de sulfuration le plus énergique, il fait passer à l'état de sulfures tous les oxydes, excepté l'oxyde de glucinicum.

6°. En traitant un sel oxygéné dont le radical est un métal des trois dernières séries par le sulfure d'ammonium.

7°. Un moyen très-employé consiste à décomposer un sel de sulfuryle par l'hydrogène, ou mieux par le carbone (§ 786).

8°. En traitant un métal par un polysulfure alcalin à l'aide de la chaleur (sulfure des métaux de la dernière série.)

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES ANHYDRO-SULFURES POSITIFS.

§ 1378. Les sulfures des métaux des deux premières séries sont solubles dans l'eau, décomposables par les acides étendus avec dégagement de sulfure d'hydrogène seulement (monosulfures) ou avec dépôt de soufre (polysulfures).

Les autres sulfures sont insolubles dans l'eau; les uns, (3e et 4e séries), se décomposent avec dégagement de sulfure d'hydrogène, comme les sulfures alcalins, en présence de l'eau et de l'oxyde de sulfuryle étendu ou du chlorure d'hydrogène.

Tous les autres sulfures sont attaqués par l'eau régale et l'oxyde de nitryle concentré qui dissout le métal à l'état de chlorure ou de sel de nitryle soluble et fait passer le soufre à l'état d'oxyde de sulfuryle dont la présence peut être constatée par le chlorure de baryum. Il n'y a d'excepté que le sulfure de plomb, il peut alors se former de l'oxyde de sulfuryle et de plomb insoluble (§ 1370 et 1371).

Chauffés au contact de l'air, les sulfures sont faciles à reconnaître à l'odeur d'anhydride de bisulfuryle qu'ils répandent, l'oxygène forme un oxyde avec le métal.

Lorsqu'on chauffe un sulfure avec un sel de carbonyle ou un sel de sulfuryle alcalin, il se produit un sel de sulfuryle alcalin soluble dans l'eau et qui donne, par le chlorure de baryum, un précipité insoluble dans les acides.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES SULFURES HYDRATÉS, OU SULFURES PROPREMENT DITS.

§ 1379. On les connaît généralement sous le nom de *sulfehydrates*. Ils

Digitized by Google

dérivent du type eau, en remplaçant le radical oxygène par le radical soufre et une partie du radical hydrogène par un radical positif.

Ils sont produits par la combinaison des anhydrosulfures avec le sulfure d'hydrogène, de la même manière que les oxydes hydratés sont formés par la combinaison des anhydrides avec l'eau :

$$S\begin{cases}K\\K\end{cases} + S\begin{cases}H\\H\end{cases} = 2S\begin{cases}K\\H\end{cases}$$

Mais les anhydrosulfures des métaux des deux premières séries sont les seuls qu'on ait pu combiner au sulfure d'hydrogène, on ne connaît donc que des sulfures hydratés des métaux de ces séries ; et encore les sulfures de calcium et de magnésium ne peuvent exister qu'en solution. Lorsqu'on veut obtenir les autres sulfures hydratés par double décomposition, on n'obtient qu'un dégagement de sulfure d'hydrogène.

Les sulfures hydratés sont incolores lorsqu'ils sont purs, ils sont cristallisables. Les sulfures de potassium, de sodium et de lithium peuvent être chauffés au rouge sans perdre leur sulfure d hydrogène. Les sulfures de calcium, de baryum et de magnésium ne peuvent être obtenus qu'en dissolution, lorsqu'on veut les faire cristaliiser, ils perdent leur sulfure d'hydrogène et se transforment en anhydrosulfures avant même que la liqueur ait atteint son point d'ébullition.

Ils ont tous une saveur hépathique, une odeur d'œufs pourris qui provient du dégagement de sulfure d'hydrogène par l'anhydride de carbonyle de l'air.

§ 1380. *Action de l'air.* — L'air décompose tous les sulfures hydratés. Quand l'accès de l'air est limité (dans un flacon à moitié rempli), le sulfure est décomposé en sulfure d'hydrogène qui est lui-même décomposé et en anhydrosulfure qui se dépose sous forme de cristaux jaunes. Mais si l'air a un libre accès, il agit alors sur l'anhydrosulfure formé pour le transformer en sel d'oxysulfure de sulfuryle et du métal et en polysulfure (§ 1361), de là provient la coloration jaune des sulfures hydratés.

§ 1381. *Action des métaux.* — On n'a examiné que l'action de quelques métaux. Le soufre réagit sur les sulfures hydratés à l'aide de la chaleur, il se produit un polysulfure et il se dégage du sulfure d hydrogène :

$$2S\begin{cases}K\\H\end{cases} + 2S,S = S\begin{cases}KS^2\\KS^2\end{cases} + S\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

L'inverse a lieu aussi, c'est-à-dire que le sulfure d'hydrogène décompose les polysulfures.

Le chlore, le brôme et l'iode décomposent les sulfures hydratés en don-

Digitized by Google

nant lieu à un chlorure, un brômure et un iodure ainsi que du chlorure, brômure et de l'iodure d'hydrogène et il se dépose du soufre

§ 1382. *Action de l'eau.* — Tous les sulfures hydratés sont solubles dans l'eau.

§ 1383. *Action des acides.* — Les acides agissent sur les sulfures comme sur les anhydrosulfures, mais il se produit un dégagement de sulfure d'hydrogène plus considérable. Lorsqu'ils sont purs, il ne se produit pas de dépôt de soufre ; mais s'ils renferment un polysulfure, il se dépose du soufre provenant de l'action de l'acide sur le polysulfure.

§ 1384. *Action des sels.* — Les sulfures hydratés se comportent avec les sels oxygénés comme les sulfures alcalins, il se précipite un anhydrosulfure et il se dégage du sulfure d'hydrogène.

§ 1385. *Préparation.* — On prépare les sulfures hydratés de potassium, de sodium et d'ammonium en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène, jusqu'à saturation, dans une dissolution de potasse, de soude ou d'ammoniaque.

§ 1386. *Caractères distinctifs.* — Les sulfures hydratés purs sont incolores, ils ont une saveur hépathique, ils font effervescence avec le chlorure d'hydrogène. Ils précipitent les sels oxygénés avec dégagement de sulfure d'hydrogène.

Il serait difficile avec ces caractères, de distinguer un sulfure hydraté d'un anhydrosulfure puisqu'ils donnent tous deux un dégagement de sulfure d'hydrogène lorsqu'on les verse dans les solutions salines. Pour les distinguer, on les verse tous deux dans une solution d'un sel formé par un métal d'une des cinq dernières séries. Il se produit un précipité avec tous les deux, mais le sulfure hydraté donne lieu en même temps à un dégagement de sulfure d'hydrogène reconnaissable à l'odeur, tandis que l'anhydrosulfure n'en produit pas :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\Zn^2\end{cases} + S\begin{cases}K\\K\end{cases} = O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases} + S\begin{cases}Zn\\Zn\end{cases}$$

Sel de zinc. — Anhydrosulfure de potassium. — Sel de potassium. — Anhydrosulfure de zinc.

$$O^2\begin{cases}SO^2\\Zn^2\end{cases} + 2S\begin{cases}K\\H\end{cases} = O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases} + \frac{S\begin{cases}Zn\\Zn\end{cases}}{S\begin{cases}H\\H\end{cases}}$$

Sulfure de potassium. — Anhydrosulfure de zinc, plus sulfure d'hydrogène.

I. — DES SULFURES POSITIFS MONATOMIQUES.

§ 1387. Ces composés dérivent d'une molécule d'eau en remplaçant le radical soufre par le radical oxygène, et le radical hydrogène par un radical positif, suivant que cette dernière substitution porte sur tout l'hydrogène, ou sur une partie seulement de l'hydrogène, on obtient :

Les *dérivés secondaires* ou *sulfures anhydres* ou *anhydrosulfures*.

Les *dérivés primaires* ou *sulfures hydratés* ou *sulfures proprement dits*.

Les sulfures positifs monatomiques ont pour formule générale .

$$S\begin{cases}M\\M\end{cases} \dots S\begin{cases}M\\H\end{cases} \text{ ou } S\begin{cases}M^2\\M^2\end{cases} \dots S\begin{cases}M^2\\H\end{cases}$$

Nous les diviserons en six séries correspondant aux six séries des oxydes positifs monatomiques :

A. — La *série potassique*.
B — La *série barytique*,
C. — La *série ferrique*
D. — La *série stannique*.
E. — La *série cuivrique*.
F. — La *série platinique*.

A. — SÉRIE POTASSIQUE.

§ 1388. Nous rangeons dans cette série les sulfures connus généralement sous le nom de *sulfures alcalins* et qui correspondent aux alcalis. Ces sulfures ont pour caractère distinctif d'être solubles dans l'eau, et cette dissolution se décompose à l'air, comme nous l'avons vu au § 1380.

Nous subdivisons cette série en sept groupes :

1°. — Le *groupe hydrique*.
2°. — Le *groupe potassique*.
3°. — Le *groupe sodique*.
4°. — Le *groupe lithique*.
5°. — Le *groupe rubidique*.
6°. — Le *groupe cæsique*.
7°. — Le *groupe ammonique*.

1°. — GROUPE POTASSIQUE.

§ 1389. Le groupe potassique renferme un sulfure qui est :

Le sulfure de potassium { Dérivé secondaire. . $S\begin{cases}K\\K\end{cases}$
{ Dérivé primaire . . $S\begin{cases}K\\H\end{cases}$

Digitized by Google

a. — ANHYDROSULFURE DE POTASSIUM $= S\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.$

(DÉRIVÉ SECONDAIRE).

§ 1390. Il est connu sous le nom de *monosulfure de potassium.* Il est composé de :

Potassium . . .	70,99
Soufre	29,01
	100,00

Pour déterminer sa composition, on le traite par de l'oxyde de sulfuryle, il se dégage du sulfure d'hydrogène que l'on fait arriver dans une dissolution d'oxyde d'acétyle et de plomb. Il s'y produit un précipité de sulfure de plomb que l'on recueille et que l'on pèse; de son poids on calcule celui du soufre. Par différence on obtient celui du potassium

§ 1391. *Préparation.* — On peut préparer le sulfure de potassium par deux procédés : par la voie sèche et par la voie humide.

1°. On chauffe au rouge vif dans un creuset fermé, un mélange d'oxyde de sulfuryle et de potassium et de charbon de bois en poudre (voir § 786 action du carbone sur les sels de sulfuryle). Le sulfure ainsi obtenu n'est jamais pur, il est toujours mélangé d'oxyde de potassium et de polysulfure de potassium.

2°. On l'obtient pur, en prenant une dissolution de potasse caustique que l'on partage en deux parties égales. On fait passer dans une moitié un courant de sulfure d'hydrogène jusqu'à saturation complète ; il se produit de l'eau et du sulfure de potassium hydraté :

$$O\left\{\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.$$

On chasse l'excès de sulfure d'hydrogène en chauffant la liqueur dans une cornue à travers laquelle on fait passer un courant d'hydrogène. Ensuite on y ajoute l'autre moitié de la dissolution, elle réagit sur le sulfure hydraté pour former de l'air et de l'anhydrosulfure de potassium:

$$S\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.$$

En continuant à évaporer le liquide dans le courant d hydrogène jusqu'à consistance syrupeuse, puis calcinant la matière à l'abri de l'air, on obtient le sulfure de potassium pur.

§ 1392. *Propriétés.* — Le sulfure de potassium est un corps solide, incolore, celui que l'on prépare par la voie sèche est souvent coloré en rouge par du polysulfure. Il est fusible, possède une saveur amère, une

odeur d'œufs pourris. Lorsqu'il est très-divisé, comme celui que l'on obtient en calcinant de l'oxyde de sulfuryle et de potassium avec du charbon en excès, il possède la proprieté de s'enflammer spontanément à l'air en se transformant en sel de sulfuryle :

$$2S\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. + 4O,O = 2O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right.$$

L'anhydrosulfure de potassium est très-déliquescent, il est très-soluble dans l'eau, sa dissolution possède une réaction alcaline. Les oxydes négatifs la décomposent, il s'en dégage du sulfure d'hydrogène sans dépôt de soufre :

$$O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Mais le sulfure préparé par voie sèche donne toujours un dépôt de soufre, parce qu'il contient du polysulfure.

La dissolution de sulfure de potassium est incolore, mais par le contact de l'air, elle s'altère, c'est en premier lieu l'oxyde de carbonyle de l'air qui agit pour former un sel de carbonyle et du sulfure hydraté :

$$2S\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}CO\\H^2\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}CO\\K^2\end{matrix}\right. + 2S\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.$$

L'oxygène réagit alors sur le sulfure hydraté pour former de l'eau et un sel d'oxysulfure de sulfuryle :

$$2S\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. + 2O,O = O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + \begin{matrix}O\\S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right.$$

Mais la quantité de sel d'oxysulfure de sulfuryle qui se forme est quelquefois très-faible, car souvent l'oxyde de carbonyle de l'air peut, au lieu de sulfure hydraté, produire un dégagement de sulfure d'hydrogène et un sel de carbonyle :

$$S\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}CO\\H^2\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}CO\\K^2\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Souvent aussi une partie de sulfure d'hydrogène est décomposé par l'air (§ 1289), il se produit du soufre qui se dissout dans le sulfure non altéré et le transforme en polysulfure qui colore la liqueur en jaune.

Le sulfure de potassium peut faire la double décomposition avec le sulfure d'hydrogène, le sulfure de sulfocarbonyle et la plupart des sulfures négatifs pour former les sels sulfurés.



b. — SULFURE DE POTASSIUM HYDRATÉ $= S\begin{cases}K\\H\end{cases}$

(DÉRIVÉ PRIMAIRE).

§ 1393. Le sulfure de potassium hydraté est considéré par les chimistes comme un sel sulfuré qu'ils appellent *sulfhydrate de potassium.*

§ 1394. *Préparation.* — On peut obtenir ce composé à l'état solide en chauffant du potassium dans une cornue tubulée à travers laquelle on fait passer un courant de sulfure d'hydrogène. Dans une première double décomposition, il se produit du sulfure de potassium et de l'hydrure de potassium :

$$S\begin{cases}H\\H\end{cases} + K,K = S\begin{cases}K\\H\end{cases} + H,K$$

Mais l'hydrure de potassium, en présence d'une seconde molécule de sulfure d'hydrogène, donne, par une seconde double décomposition, une autre molécule de sulfure hydraté et de l'hydrogène :

$$H.K + S\begin{cases}H\\H\end{cases} = S\begin{cases}K\\H\end{cases} + H.H.$$

Le composé ainsi obtenu est blanc, quelquefois un peu jaunâtre si l'air a eu accès dans l'appareil.

Pour les usages du laboratoire, on prépare le sulfure de potassium en dissolution dans l'eau. A cet effet, on fait passer jusqu'à saturation un courant de sulfure d'hydrogène dans une dissolution de potasse caustique placée dans une cornue tubulée de laquelle on a au préalable chasser l'air par un courant d'hydrogène :

$$O\begin{cases}K\\H\end{cases} + S\begin{cases}H\\H\end{cases} = O\begin{cases}H\\H\end{cases} + S\begin{cases}K\\H\end{cases}$$

Si l'on veut obtenir le sulfure cristallisé, on évapore lentement la dissolution dans un courant de sulfure d'hydrogène, jusqu'à consistance syrupense. Alors on ferme l'appareil rempli de sulfure d'hdrogène et on le laisse refroidir lentement.

On obtient ainsi des cristaux prismatiques, incolores si l'air n'a pas eu accès dans la cornue et jaunâtres dans le cas contraire, d'une saveur âcre, alcaline. Le sulfure de potassium est très-déliquescent, il se dissout dans l'alcool. Si l'on mélange du soufre en poudre à sa dissolution, il s'en dégage du sulfure d'hydrogène et le sulfure passe à l'état de polysulfure.

$$2S\begin{cases}K\\H\end{cases} + 2S,S = S\begin{cases}H\\H\end{cases} + S\begin{cases}KS^2\\KS^2\end{cases}$$

Digitized by Google

La dissolution de sulfure de potassium se comporte avec les oxydes négatifs comme la dissolution de l'anhydrosulfure, mais elle dégage deux fois plus de sulfure d'hydrogène :

$$2S\begin{cases}K\\H\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases} + 2S\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

2° GROUPE SODIQUE.

§ 1395. Le groupe sodique contient un sulfure analogue au sulfure de potassium :

Le sulfure de sodium $\begin{cases}\text{Dérivé primaire} = S\begin{cases}Na\\H\end{cases}\\ \text{Dérivé secondaire} = S\begin{cases}Na\\Na\end{cases}\end{cases}$

ANHYDROSULFURE DE SODIUM $= S\begin{cases}Na\\Na\end{cases}$

§ 1396. L'anhydrosulfure de sodium est appelé par les chimistes *monosulfure de sodium*. On détermine sa composition par le même procédé que le sulfure de potassium, il renferme :

Sodium . . .	58,98
Soufre. . . .	41.02
	100,00

soit un atome de soufre et 2 atomes de sodium.

On le prépare de la même manière que l'anhydrosulfure de potassium, en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans une dissolution de soude caustique. En concentrant la dissolution à l'abri de l'air et en la laissant refroidir lentement, on obtient de beaux cristaux prismatiques incolores, transparents, qui renferment de l'eau de cristallisation. Ils peuvent perdre cette eau par la calcination, et alors ils se fondent en une masse blanche qui prend quelquefois une teinte jaunâtre provenant de ce qu'une partie du sodium s'oxyde et le soufre mis en liberté se porte sur le sulfure non décomposé pour le transformer en polysulfure.

Le sulfure de sodium est très-soluble dans l'eau et beaucoup moins soluble dans l'alcool, il possède une saveur âcre, une réaction alcaline. Sa dissolution peut se conserver longtemps sans s'altérer, mais les cristaux se transforment rapidement en oxyde d'oxysulfure de sulfuryle et de sodium par le contact de l'air.

On connaît aussi un sulfure de sodium hydraté analogue au sulfure de potassium hydraté, que l'on prépare de la même manière et qui peut cristalliser en cristaux incolores, déliquescents, solubles dans l'alcool.

Digitized by Google

On peut préparer de grandes quantités de sulfure de sodium en faisant passer, dans une dissolution de soude caustique marquant 36° à l'aréomètre de Beaumé, un courant de sulfure d'hydrogène jusqu'à saturation La liqueur se prend en une masse cristalline que l'on purifie par une nouvelle cristallisation. Le tube qui amène le gaz doit être très-large pour éviter qu'il ne s'obstrue par les cristaux.

3° — GROUPE LITHIQUE.

§ 1397. Le groupe lithique contient un sulfure correspondant aux sulfures de potassium et de sodium, que l'on prépare de la même manière et qui possèdent des propriétés analogues à celles de ces derniers, c'est :

$$\text{L'}\textit{anhydrosulfure de lithium} = S\left\{\begin{matrix}Li\\Li\end{matrix}\right.$$

Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. L'anhydrosulfure de lithium très-divisé, obtenu par la réduction de l'oxyde de sulfuryle et de lithium au moyen de charbon, possède la propriété de s'enflamer spontanément à l'air.

L'anhydrosulfure de lithium est composé de :

Lithium	28,99
Soufre	71,01
	100,00

4° — GROUPE AMMONIQUE.

§ 1398. Nous rangeons dans ce groupe un sulfure correspondant aux sulfures des groupes précédents, c'est :

$$\text{Le sulfure d'ammonium}\left\{\begin{matrix}\text{Dérivé secondaire} = S\left\{\begin{matrix}AzH^4\\AzH^4\end{matrix}\right.\\ \text{Dérivé primaire} = S\left\{\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

a. — ANHYDROSULFURE D'AMMONIUM $= S\left\{\begin{matrix}AzH^4\\AzH^4\end{matrix}\right.$

(DÉRIVÉ SECONDAIRE).

§ 1399. *Synonymie. — Sulfhydrate d'ammoniaque, hydrosulfate d'ammoniaque, sulfure ammonique.*

On prépare ce composé en soumettant à un refroidissement un vase contenant un mélange de sulfure d hydrogène sec avec un excès de gaz ammoniaque également bien désséché. Si l'on mesure ensuite le volume d'ammoniaque restant, on trouve qu'il est entré en combinaison 1 volume

de sulfure d'hydrogène et 2 volumes d'ammoniaque, on en déduit donc que l'anhydrosulfure d'ammonium a pour formule $S\begin{cases}AzH^4\\AzH^4\end{cases}$.

Ainsi préparé l'anhydrosulfure d'ammonium se présente en aiguilles blanches, volatiles, d'une saveur piquante. C'est un violent poison.

L'anhydrosulfure d'ammonium est très-avide d'oxygène ; au contact de l'air il se colore d'abord en jaune en se transformant en polysulfure d'ammonium, puis successivement en sel d'oxysulfure sulfuryle, en sel de bisulfuryle et enfin en sel de sulfuryle. Une température peu élevée le décompose en ammoniaque et sulfure d'ammonium :

$$S\begin{cases}AzH^4\\AzH^4\end{cases} + S\begin{cases}AzH^4\\AzH^4\end{cases} = 2\,Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} + 2\,S\begin{cases}AzH^4\\H\end{cases}$$

b. — SULFURE D'AMMONIUM $= S\begin{cases}AzH^4\\H\end{cases}$

(DÉRIVÉ PRIMAIRE).

§ 1400. On le connaît sous les noms de *sulfhydrate d'ammoniaque, bihydrosulfate d'ammoniaque.*

On le prépare comme le précédent, mais en employant le sulfure d'hydrogène en excès ; alors les deux gaz se combinent à volumes égaux :

$$2\,S\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2\,Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} = 2\,S\begin{cases}AzH^4\\H\end{cases}$$

Ainsi préparé, il se présente en lames incolores, transparentes, très-volatiles même à la température ordinaire. Elles attirent l'humidité de l'air, deviennent jaunes et se transforment en bisulfure d'ammonium.

Ce composé est un réactif précieux, mais on l'emploie en dissolution. On prépare sa solution en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans une dissolution d'ammoniaque jusqu'à ce qu'elle en soit saturée. Cette dissolution est incolore, mais, par le contact de l'air elle jaunit et se décompose, comme l'avons vu § 1380,

Le sulfure d'ammonium est un sulfobase très-énergique qui fait la double décomposition avec les sulfures négatifs pour former des sels sulfurés, c'est ainsi qu'il se combine au sulfure de sulfarsényle, au sulfure d'arsenicum, au sulfure d'antimonicum, au sulfure de sulfocarbonyle, etc.

B. — SÉRIE BARYTIQUE.

§ 1401. La série barytique comprend tous les sulfures correspondant aux oxydes de la série barytique ; ils partagent, avec les sulfures de la série potassique, la propriété d'être solubles dans l'eau.

Digitized by Google

Nous les subdivisons en quatre groupes :

1°. Le *groupe barytique.*
2°. Le *groupe strontique.*
3°. Le *groupe calcique.*
4°. Le *groupe magnésique.*

1°. — GROUPE BARYTIQUE.

Ce groupe contient un sulfure :

Le sulfure de baryum { Dérivé secondaire. . $S\begin{cases}Ba\\Ba\end{cases}$; Dérivé primaire . . $S\begin{cases}Ba\\H\end{cases}$

a. — ANHYDROSULFURE DE BARYUM $= S\begin{cases}Ba\\Ba\end{cases}$

§ 1402. On prépare l'anhydrosulfure de baryum pur, en faisant passer, jusqu'à saturation, un courant de sulfure d'hydrogène sur de l'anhydride de baryum chauffé au rouge dans un tube de verre, il se produit un échange entre le soufre du sulfure d'hydrogène et l'oxygène de l'oxyde de baryum et il se forme de l'eau et du sulfure de baryum :

$$S\begin{cases}H\\H\end{cases} + O\begin{cases}Ba\\Ba\end{cases} = O\begin{cases}H\\H\end{cases} + S\begin{cases}Ba\\Ba\end{cases}$$

L'anhydrosulfure de baryum possède donc une composition analogue à l'oxyde, c'est-à-dire qu'il est formé de 1 atome de soufre et de 2 atomes de baryum ; il est composé de :

Soufre	18,93
Baryum	81.07
	100,00

Aussitôt que l'oxyde de baryum reçoit le contact du sulfure d'hydrogène il rougit et reste à cet état jusqu'à ce qu'il soit complètement décomposé.

On peut encore obtenir l'anhydrosulfure de baryum en chauffant au rouge un mélange de soufre et d'oxyde de baryum.

On le prépare ordinairement en calcinant un mélange intime d'oxyde de sulfuryle et de baryum en poudre fine avec du charbon pulvérisé ; il se forme du sulfure de baryum et de l'anhydride de carbonyle ou du carbonyle (§ 786).

Voici comment on opère, d'après Liebig : On réduit le sel de sulfuryle en poudre fine et on en mélange 5 parties avec une partie de charbon finement pulvérisé, on en fait une pâte avec de la colle de farine, puis on en

Digitized by Google

fait des cylindres. Il suffit de calciner ces cylindres au rouge blanc dans un creuset pour les transformer en anhydrosulfure de baryum ; mais, par le refroidissement, il se reproduit à leur surface de l'oxyde de sulfuryle et de baryum.

Si la température n'a pas été poussée jusqu'au rouge vif, tout l'oxyde de baryum n'a pas été réduit, et le sulfure est mélangé d'une quantité plus ou moins grande d'oxyde et de bisulfure de baryum.

Ainsi préparé, le sulfure de baryum acquiert, par l'exposition aux rayons solaires, la propriété d'être lumineux dans l'obscurité ; on le nomme alors *phosphore de Bologne*.

L'anhydrosulfure de baryum se présente sous la forme d'une substance d'un gris-blanchâtre, d'une saveur hépatique. Il est soluble dans l'eau, et sa dissolution, saturée à chaud, laisse déposer par le refroidissement des cristaux incolores, transparents, de sulfure de baryum renfermant 6 molécules d'eau de cristallisation.

D'après M. H. Rose, lorsqu'on dissout le sulfure de baryum dans l'eau, il est décomposé en partie et il se transforme en sulfure de baryum hydraté, en oxyde de baryum et en oxysulfure de baryum de composition variable.

b. — SULFURE DE BARYUM $= S\begin{cases}Ba\\H\end{cases}$

§ 1403. Le sulfure de baryum fait la double décomposition avec le sulfure d'hydrogène pour former un sulfure hydraté appelé par les chimistes *sulfhydrate de baryum* et qui a pour formule $S\begin{cases}Ba\\H.\end{cases}$

On l'obtient en dissolvant l'oxyde ou le sulfure de baryum dans le sulfure d'hydrogène, on peut le faire cristalliser en évaporant sa dissolution dans le vide. Il est très-peu soluble dans l'alcool, aussi on peut faire cristalliser sa dissolution aqueuse en y versant de l'alcool. Les cristaux renferment de l'eau de cristallisation qu'ils perdent à une chaleur modérée en devenant blancs ; au rouge naissant ils perdent du sulfure d'hydrogène et se transforment en anhydrosulfure de baryum. Le sulfure de baryum hydraté s'effleurit à l'air, absorbe de l'oxygène pour se transformer en sel de bisulfuryle et sel d'oxysulfure de sulfuryle.

2e GROUPE STRONTIQUE.

§ 1404. Nous rangeons, dans ce groupe, un sulfure analogue au sulfure de baryum, c'est :

Digitized by Google

Le sulfure de strontium $\left\{ \begin{array}{ll} \text{Dérivé secondaire} & = S\left\{\begin{array}{l}Sr\\Sr\end{array}\right. \\ \text{Dérivé primaire} & = S\left\{\begin{array}{l}Sr\\H\end{array}\right. \end{array} \right.$

a. — ANHYDROSULFURE DE STRONTIUM $= S\left\{\begin{array}{l}Sr\\Sr\end{array}\right.$

§ 1405. On le prépare comme l'anhydrosulfure de baryum; comme lui, il est décomposé par l'eau en oxyde de strontium, en polysulfure, et en sulfure de strontium hydraté. Ce composé acquiert, après son exposition aux rayons solaires, la propriété d'être lumineux dans l'obscurité.

b. — SULFURE DE STRONTIUM $= S\left\{\begin{array}{l}Sr\\H\end{array}\right.$.

§ 1406 On le prépare en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans de l'eau tenant en suspension de l'oxyde de strontium, et en évaporant cette dissolution dans le vide. Il se présente en cristaux incolores qui, après avoir été bien désséchés, peuvent se conserver à l'air pendant plusieurs jours sans s'altérér. Lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, ils se fondent dans leur eau de cristallisation, puis ils entrent en ébullition, abandonnent du sulfure d'hydrogène et de l'eau et se transforment en anhydrosulfure de strontium sous forme d'une poudre blanche.

L'anhydrosulfure de strontium est composé de :

Soufre	26,78
Strontium . . .	73,22
	100,00

soit 1 atome de soufre et 2 atomes de strontium.

3°. — GROUPE CALCIQUE.

§ 1407. Le groupe calcique contient un sulfure analogue aux précédents, savoir :

Le sulfure de calcium $\left\{ \begin{array}{ll} \text{Dérivé primaire} & = S\left\{\begin{array}{l}Ca\\H\end{array}\right. \\ \text{Dérivé secondaire} & = S\left\{\begin{array}{l}Ca\\Ca\end{array}\right. \end{array} \right.$

ANHYDROSULFURE DE CALCIUM $= S\left\{\begin{array}{l}Ca\\Ca\end{array}\right.$.

§ 1408. On prépare l'anhydrosulfure de calcium par les mêmes procédés que l'anhydrosulfure de baryum, c'est-à-dire en faisant passer un courant

Digitized by Google

de sulfure d'hydrogène sur de la chaux chauffée au rouge, ou bien en décomposant l'oxyde de sulfuryle et de calcium par le charbon à l'aide de la chaleur. On peut encore l'obtenir en faisant passer un courant de carbonyle sur de l'oxyde de sulfuryle et de calcium chauffé au rouge :

$$CO,CO \;+\; O^2\begin{cases}SO^2\\Ca^2\end{cases} \;=\; S\begin{cases}Ca\\Ca\end{cases} \;+\; 2\,O,CO$$

Le sulfure de calcium est composé de :

Soufre	44,44
Calcium . . .	55,56
	100,00

soit 1 atome de soufre et 2 atomes de calcium.

C'est une substance amorphe, blanche, d'une saveur et d'une odeur épathique ; elle est très-peu soluble dans l'eau, et cette dissolution est incolore et possède une réaction alcaline. Lorsqu'on l'évapore dans le vide, elle cristallise ; mais si on la fait bouillir, elle se décompose en sulfure de calcium et oxyde de calcium (H. Rose) :

$$S\begin{cases}Ca\\Ca\end{cases} \;+\; O\begin{cases}H\\H\end{cases} \;=\; S\begin{cases}Ca\\H\end{cases} \;+\; O\begin{cases}Ca\\H.\end{cases}$$

Si l'on fait passer un courant d'anhydride de carbonyle dans de l'eau tenant en suspension du sulfure de calcium, il y a double décomposition et on obtient de l'oxyde de carbonyle et de calcium et du sulfure d'hydrogène :

$$S\begin{cases}Ca\\Ca\end{cases} \;+\; O^2\begin{cases}CO\\H^2\end{cases} \;=\; O^2\begin{cases}CO\\Ca^2\end{cases} \;+\; S\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Le sulfure de calcium possède la propriété d'être lumineux dans l'obscurité, c'est ce qu'il lui a valu le nom de *Phosphore de canton*.

b. — SULFURE DE CALCIUM $= S\begin{cases}Ca\\H\end{cases}$

§ 1409. On obtient ce composé en dissolution dans l'eau en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans une dissolution d'anhydrosulfure de calcium ou dans de l'eau tenant de la chaux en suspension. La dissolution ainsi obtenue peut être concentrée jusqu'à un certain point, mais aussitôt que le sulfure cristallise il se décompose, il abandonne du sulfure d'hydrogène et se transforme en anhydrosulfure de calcium. Si l'on fait passer du sulfure d'hydrogène sur de l'oxyde de calcium hydraté, il se dégage de l'eau contenant en dissolution du sulfure de calcium et il reste de l'anhydrosulfure de calcium que l'on ne

Digitized by Google

peut transformer en sulfure hydraté quelque soit l'excès de gaz sulfure d'hydrogène employé. Ainsi, le sulfure de calcium hydraté ne peut être obtenu à l'état solide.

4°. — GROUPE MAGNÉSIQUE.

§ 1410. Ce groupe contient un sulfure positif :

Le sulfure de magnésium { Dérivé secondaire. . $S\left\{\begin{matrix}Mg\\Mg\end{matrix}\right.$; Dérivé primaire . . $S\left\{\begin{matrix}Mg\\H\end{matrix}\right.$ }

a. — ANHYDROSULFURE DE MAGNÉSIUM $= S\left\{\begin{matrix}Mg\\Mg\end{matrix}\right.$.

§ 1411. Ce sulfure est composé de :

Soufre. . . .	57,14
Magnésium . .	42,86
	100,00

soit 1 atome de soufre et 2 atomes de magnésium.

On le prépare, comme l'anhydrosulfure de baryum, en décomposant l'oxyde de sulfuryle et de magnésium par le charbon à l'aide de la chaleur.

On peut encore l'obtenir, d'après Berzélius, en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans de l'eau tenant en suspension de l'oxyde de magnésium hydraté jusqu'à saturation, on filtre et on évapore la dissolution par la chaleur, le sulfure de magnésium cristallise.

Enfin, ce composé se forme encore lorsqu'on traite une dissolution d'oxyde de sulfuryle et de magnésium par le sulfure de baryum, il se précipite de l'oxyde de sulfuryle et de baryum et il reste dans la liqueur du sulfure de magnésium :

$$O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Mg^2\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ba^2\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}Mg\\Mg\end{matrix}\right.$$

Ce sulfure est blanc et ressemble par ses propriétés aux sulfures précédents.

b. — SULFURE DE MAGNÉSIUM $= S\left\{\begin{matrix}Mg\\H\end{matrix}\right.$.

§ 1412. On l'obtient en solution en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans de l'eau tenant en suspension de l'oxyde de magnésium hydraté, puis filtrant la liqueur. On peut, comme le sulfure de calcium, l'obtenir en dissolution concentrée par l'évaporation dans le vide, mais jamais à l'état solide, car aussitôt qu'il cristallise il se

Digitized by Google

décompose aussi en sulfure d'hydrogène qui se dégage et en anhydrosulfure de magnésium qui se dépose.

Si l'on fait bouillir cette dissolution, le sulfure hydraté fait alors la double décomposition avec l'eau pour former du sulfure d'hydrogène qui se dégage et de l'oxyde de magnésium hydraté qui se précipite :

$$S\begin{cases}Mg\\H\end{cases} + O\begin{cases}H\\H\end{cases} = S\begin{cases}H\\H\end{cases} + O\begin{cases}Mg\\H\end{cases}$$

C. — SÉRIE FERRIQUE.

§ 1413. La série ferrique comprend dix groupes de sulfures positifs monatomiques correspondant aux oxydes positifs monatomiques de la série analogue, ce sont :

1°. — Le *groupe manganique.*
2°. — Le *groupe ferrique.*
3°. — Le *groupe chrômique.*
4°. — Le *groupe cobaltique.*
5°. — Le *groupe nickelique.*
6°. — Le *groupe uranique.*
7°. — Le *groupe cérique.*
8°. — Le *groupe molybdique.*
9°. — Le *groupe tungstique.*
10°. — Le *groupe vanadique.*

Pour déterminer la composition des sulfures de cette série, on en fond un poids connu avec de l'oxyde de carbonyle et de potassium ou de sosodium auquel il est bon d'ajouter un peu d'oxyde de nitryle et de potassium (nitre). On reprend la masse fondue par l'eau, on acidule la solution, qui renferme de l'oxyde de sulfuryle et de potassium, par de l'oxyde de nitryle ou du chlorure d'hydrogène ; alors on y verse un sel de baryum qui y produit un précipité d'oxyde de sulfuryle et de baryum ($O^2\begin{cases}SO^2\\Ba^2\end{cases}$) que l'on recueille, que l'on pèse et du poids duquel on détermine celui du soufre. Par différence, on obtient celui du métal. De tous ces sulfures, on ne connaît que les dérivés secondaires ; les dérivés primaires (les sulfhydrates des chimistes) n'ont pu être obtenus.

1°. — GROUPE MANGANIQUE.

§ 1414. Le groupe manganique renferme un sulfure :

L'ANHYDROSULFURE DE MANGANOSUM $= S\begin{cases}Mn\\Mn\end{cases}$

§ 1415. — *Synonymie : Sulfure manganeux, sulfure* ou *protosulfure de manganèse.*

Digitized by Google

Il est composé de :

Soufre	36,78
Manganèse. . .	63,22
	100,00

soit 1 atome de soufre et 2 atomes de manganèse.

On ne peut pas préparer ce composé en fondant du manganèse avec du soufre, parce que ce dernier se volatilise à une température inférieure à celle qui est nécessaire pour la combinaison. Pour l'obtenir par voie sèche, il faut chauffer un mélange de manganyle et de soufre, il se dégage de l'anhydride de bisulfuryle et il reste de l'anhydrosulfure de manganosum sous forme d'une poudre verte :

$$MnO,MnO \quad + \quad S,S \quad = \quad S\begin{cases}Mn\\Mn\end{cases} \quad + \quad O,SO$$

On le prépare par voie humide en versant du sulfure d'ammonium dans un sel de manganosum, le sulfure de manganosum se précipite sous forme d'une poudre d'un rouge-orangé que l'on recueille sur un filtre qu'on lave et qu'on déssèche. Au contact de l'air il devient brun ; soumis à l'action de la chaleur il abandonne de l'eau et devient vert.

Le sulfure de manganosum est soluble dans les oxydes négatifs et le chlorure d'hydrogène, avec dégagement de sulfure d'hydrogène.

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sur de l'oxyde de sulfuryle et de manganosum chauffé au rouge blanc, il se produit un oxysulfure qui prend feu lorsqu'on le chauffe au contact de l'air en se transformant en oxyde de manganicum et de manganosum.

Le sulfure de manganosum se trouve dans la nature, il est noir, brillant et il devient vert par la pulvérisation.

2°. GROUPE FERRIQUE.

§ 1416. Nous rangeons dans ce groupe un sulfure monatomique, savoir :

ANHYDROSULFURE DE FERROSUM $= S\begin{cases}Fe\\Fe\end{cases}$

§ 1417. *Synonymie. — Protosulfure de fer, sulfure ferreux.* Il est composé de :

Soufre	36,36
Fer	63,64
	100,00

On peut le préparer par voie sèche et par voie humide :

Digitized by Google

1°. On le prépare par voie sèche en chauffant en vase clos des lames de fer avec du soufre. On chauffe jusqu'au rouge blanc et jusqu'à ce que tout le soufre soit volatilisé. Le fer brûle dans la vapeur de soufre et donne de l'anhydrosulfure de ferrosum qui forme, sur les lames de fer une croute que l'on détache. On ne doit pas pousser la température jusqu'à celle de la fusion de l'anhydrosulfure de ferrosum parce qu'alors le fer s'y dissout et on obtient un sulfure d'un degré inférieur. Si, au contraire, le soufre est en excès, il se produit du sulfoferryle Fe^2S^2,Fe^2S^2.

On peut encore l'obtenir en chauffant une barre de fer au rouge blanc et en la plongeant ensuite dans du soufre fondu. Il se produit une grande élévation de température, et le sulfure de ferrosum tombe au fond du creuset.

Lorsqu'on veut obtenir de l'anhydrosulfure de ferrosum pur, il faut calciner dans un creuset brasqué un mélange de charbon et d'oxyde de sulfuryle et de ferrosum (§ 786).

Ainsi préparé, l'anhydrosulfure de ferrosum se présente sous la forme d'un corps solide, couleur d'un brun-jaunâtre, cassant. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il se transforme en anhydride de ferricum et il se dégage de l'anhydride de bisulfuryle :

$$4S\begin{cases}Fe\\Fe\end{cases} + 70,0 = 2O^3\begin{cases}Fe^2\\Fe^2\end{cases} + 4\,O,SO$$

Exposé à l'air humide, il en absorbe de l'oxygène pour se transformer en oxyde de sulfuryle et de ferrosum .

$$2S\begin{cases}Fe\\Fe\end{cases} + 40,0 = 2\,O^2\begin{cases}SO^2\\Fe^2\end{cases}$$

Lorsqu'on le traite par un oxyde négatif il dégage du sulfure d'hydrogène, aussi l'emploie-t-on pour préparer ce gaz.

2°. On obtient l'anhydrosulfure de ferrosum par voie humide en versant du sulfure d'ammonium dans une dissolution d'un sel de ferrosum. Le sulfure se précipite sous forme d'une poudre noire, soluble dans les alcalis et les sulfures alcalins en donnant une liqueur verte. Au contact de l'air, il devient d'un gris-blanchâtre, parce que le fer est oxydé et le soufre mis en liberté. Sous l'influence de l'eau, le fer peut se combiner au soufre à la température ordinaire (§ 166); le sulfure de ferrosum ainsi préparé est très-inflammable.

. On rencontre rarement l'anhydrosulfure de ferrosum isolé dans la nature. mais on le trouve en combinaison avec d'autres sulfures en assez grande quantité, comme nous aurons l'occasion de le voir.

Digitized by Google

3°. — GROUPE CHROMIQUE.

§ 1418. D'après M. Kopp, lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sur de l'oxyde de sulfuryle et de chromicum chauffé au rouge sombre, il se produit de l'eau, de l'anhydrde de bisulfuryle et du soufre qui se dégagent, et il reste un composé pyrophorique, d'un brun-noirâtre qu'il dit être de l'*anhydrosulfure de chromosum* $S\left\{\begin{matrix}Cr\\Cr\end{matrix}\right.$.

4°. — GROUPE COBALTIQUE.

§ 1419. Le groupe cobaltique renferme un sulfure analogue aux sulfures précédents, c'est :

L'*anhydrosulfure de cobaltosum* $= S\left\{\begin{matrix}Co\\Co\end{matrix}\right.$

ANHYDROSULFURE DE COBALTOSUM $= S\left\{\begin{matrix}Co\\Co\end{matrix}\right.$

§ 1420. *Synonymie.* — *Protosulfure de cobalt, sulfure cobalteux.* Il est composé de :

Soufre	35,16
Cobalt	64,84
	100,00

ou de 1 atome de soufre et 2 atomes de cobalt.

L'anhydrosulfure de cobaltosum possède une couleur d'un gris métallique. On l'obtient en chauffant au rouge un mélange de soufre et de cobalt ou d'oxyde de cobaltosum.

On peut le préparer par voie humide en faisant passer un courant de sulfure d hydrogène dans une dissolution d'un sel de cobaltosum neutre. La précipitation s'arrête lorsque la liqueur est devenue acide à un certain point ; aussi est-il bon d'y ajouter de l'oxyde d'acétyle et de sodium, l'acide mis en liberté chasse l'oxyde d'acétyle et s'y substitue, or l'oxyde d'acétyle n'empêche pas la précipitation des sels de cobaltosum par le sulfure d'hydrogène. On peut encore l'obtenir en versant du sulfure d'ammonium dans un sel de cobaltosum; le sulfure se précipite alors en poudre noire.

Le sulfure de cobaltosum peut faire la double décomposition avec l'oxyde de cobaltosum pour former un oxysulfure qui a pour formule $\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Co^2\\Co^2\end{matrix}\right.$ et que l'on obtient,, d'après Arfvedson, en faisant passer un courant d'hydrogène sur de l'oxyde de sulfuryle et de cobaltosum chauffé au rougé dans un tube de porcelaine, il se dégage de l'eau et de l'anhy dride de bisulfuryle : (§ 786).

Lorsqu'on traite cet oxysulfure par un oxyde négatif, celui-ci s'empare de l'oxyde de cobaltosum pour former un sel soluble et il se précipite du sulfure de cobaltosum :

$$\begin{matrix} O \\ S \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Co^2 \\ Co^2 \end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. = \frac{O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.}{S\left\{\begin{matrix} Co \\ Co \end{matrix}\right.} + O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ Co^2 \end{matrix}\right.$$

5° — GROUPE NICKELIQUE.

§ 1421. Le groupe nickelique contient un sulfure :

L'anhydrosulfure de nickelosum $= S\left\{\begin{matrix} Ni \\ Ni \end{matrix}\right.$

Synonymie. — Protosulfure de nickel, sulfure nickeleux.

ANHYDROSULFURE DE NICKELOSUM $= S\left\{\begin{matrix} Ni \\ Ni \end{matrix}\right.$

§ 1422. — Il renferme :

Soufre	35,41
Nickel	64,59
	100,00

soit 1 atome de soufre et 2 atomes de nickel.

On le prépare par voie sèche en chauffant au rouge un mélange de soufre, d'oxyde de nickelosum et de potasse.

On le prépare aussi par voie humide en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans une dissolution d'un sel de nickelosum neutre ou additionnée d'oxyde d'acétyle et sodium.

L'anhydrosulfure obtenu par voie sèche est jaune-grisâtre, possède l'éclat métallique, il est attirable à l'aimant. Il se dissout dans l'oxyde de nitryle et dans l'eau régale.

Le sulfure préparé par voie humide se présente sous la forme d'une poudre d'un jaune foncé presque noir. Il est soluble dans le sulfure d'ammonium en donnant une liqueur d'un jaune-brunâtre. Le chlorure d'hydrogène le dissout à chaud avec dégagement de sulfure d'hydrogène.

On rencontre le sulfure de nickel dans la nature cristallisé en aiguilles.

6°. — GROUPE URANIQUE.

§ 1423. Le groupe uranique contient un sulfure :

L'anhydrosulfure d'uraniosum $= S\left\{\begin{matrix} Ur \\ Ur \end{matrix}\right.$

Digitized by Google

ANHYDROSULFURE D'URANIOSUM = $S\begin{cases}Ur\\Ur\end{cases}$

Il se compose de :

Soufre	21,06
Uranium . . .	79,94
	100,00

Si l'on rapproche l'uranium de l'antimoine, en admettant 120,06 pour son poids atomique, comme nous l'avons dit (§ 1066), on doit représenter ce sulfure par la formule SU, il représenterait le radical *sulfuranyle.*

M. Rose a obtenu ce composé par voie sèche en faisant passer des vapeurs de sulfure de sulfocarbonyle sur de l'oxyde d'uraniosum chauffé au rouge dons un tube de porcelaine. Le sulfure ainsi obtenu est gris-noirâtre. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il est décomposé, il se dégage de l'anhydride de bisulfuryle et il reste de l'oxyde d'uraniosum. L'oxyde de nitryle le dissout à froid avec un dépôt de soufre. Il est peu soluble dans le chlorure d'hydrogène.

On peut préparer aussi ce sulfure par voie humide en précipitant un sel d'uraniosum par du sulfure d'ammonium. Le précipité est noir, tant soit peu soluble dans un excès de sulfure d'ammonium en donnant une liqueur d'un brun-foncé. Le précipité maintenu humide pendant plusieurs semaines, au contact de l'air, se décompose, il en absorbe l'oxygène pour former un oxysulfure d'une couleur orangée Le sulfure d'uraniosum préparé par la voie humide est décomposé par l'air, à l'aide de la chaleur, en anhydride de bisulfuryle et oxyde d'uraniosum. Le chlorure d'hydrogène le dissout avec dégagement de sulfure d hydrogène.

§ 1424. On ne connaît pas, jusqu'aujourd'hui, de sulfures correspondants aux oxydes de molybdosum, de tungstosum et de vanadiosum.

GROUPE CÉRIQUE.

§ 1425. Lorsqu'on chauffe du cérium dans de la vapeur de soufre, il prend feu et se convertit en anhydrosulfure de cérosum $S\begin{cases}Ce\\Ce\end{cases}$ jaune, il a été peu étudié.

D. — SÉRIE STANNIQUE.

§ 1426. Nous divisons la série stannique en dix groupes de sulfures correspondant aux oxydes positifs monatomiques de la série stannique, savoir :

1°. Le *groupe titanique.*
2°. Le *groupe tantalique.*
3°. Le *groupe niobique.*
4°. Le *groupe pélopique.*
5°. Le *groupe ilménique.*
6°. Le *groupe zincique.*

7°. Le *groupe cadmique*.
8°. Le *groupe stannique*.
9°. Le *groupe plombique*.
10°. Le *groupe thallique*.

Les sulfures des cinq premiers groupes n'ont pas encore été préparés jusqu'aujourd'hui.

On ne connaît, des autres groupes, que les *sulfures anhydres* ou *anhydrosulfures*.

GROUPE ZINCIQUE

§ 1427. Le groupe zincique renferme un sulfure analogue à l'anhydride de zinc, c'est :

L'anhydrosulfure de zinc $= S\left\{\begin{matrix}Zn \\ Zn\end{matrix}\right.$

ANHYDROSULFURE DE ZINC $= S\left\{\begin{matrix}Zn \\ Zn\end{matrix}\right.$

§ 1428. Ce sulfure contient :

Soufre	32,80
Zinc.	67,20
	100,00

On peut déterminer sa composition en le dissolvant dans l'eau régale qui transforme le soufre en oxyde de sulfuryle. On y verse de la baryte qui précipite de l'oxyde de sulfuryle et de baryum que l'on recueille, que l'on pèse et du poids duquel on détermine celui du soufre. On peut doser le zinc par différence.

§ 1429. *Préparation*. — On prépare l'anhydrosulfure de zinc par voie humide, en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans une solution d'un sel de zinc neutre. La précipitation s'arrête lorsque la liqueur devient acide à un certain degré, c'est pourquoi il est bon d'y ajouter de l'oxyde d'acétyle et de sodium, l'acide mis en liberté élimine l'oxyde d'acétyle et s'y substitue, or l'oxyde d'acétyle n'empêche pas la précipitation du zinc par le sulfure d'hydrogène.

Ainsi préparé, il se présente sous la forme d'une poudre d'un jaune paille, insoluble dans l'eau, mais qui se dissout très-lentement dans le chlorure d'hydrogène avec dégagement de sulfure d'hydrogène. Lorsqu'on la calcine elle se transforme en une masse jaune passant au brun, transparente. Le sulfure de zinc préparé par voie humide est soluble dans une dissolution d'anhydride de bisulfuryle sans dégagement de gaz.

On prépare l'anhydrosulfure de zinc par voie sèche en calcinant un mélange de soufre et d'anhydride de zinc, ou un mélange de charbon et

Digitized by Google

d'oxyde de sulfuryle et de zinc, on reprend par le chlorure d'hydrogène qui dissout l'oxyde de zinc et un peu de sulfure.

§ 1430. *Propriétés.* — L'anhydrosulfure de zinc est décomposé par le grillage, et on obtient d'abord de l'oxyde de sulfuryle et de zinc :

$$2S\begin{cases}Zn\\Zn\end{cases} + 40,O = 2O^2\begin{cases}SO^2\\Zn^2\end{cases}$$

Mais à une chaleur blanche soutenue l'oxyde de sulfuryle et de zinc est lui-même décomposé en anhydride de zinc, en anhydride de bisulfuryle et oxygène qui se dégage :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\Zn^2\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\Zn^2\end{cases} = 2O\begin{cases}Zn\\Zn\end{cases} + \frac{2\dot{O},SO}{O,O}$$

Il s'ensuit que si le grillage est mal fait, on obtient un mélange d'anhydride de zinc et d'oxyde de sulfuryle et de zinc non décomposé.

L'anhydrosulfure de zinc n'est pas réduit par l'hydrogène. Le fer le réduit à la chaleur blanche, il élimine le zinc et s'y substitue pour former de l'anhydrosulfure de ferrosum.

Lorsqu'on chauffe à la chaleur blanche un mélange intime d'anhydrosulfure de zinc et de carbone, il se forme du sulfure de sulfocarbonyle et du zinc et le tout se volatilise Dans une première double décomposition, il se forme d'abord du sulfure de sulfocarbonyle et du carbure de zinc :

$$4S\begin{cases}Zn\\Zn\end{cases} + 5C,C = 2S,CS + 8C,Zn$$

Mais le carbure de zinc, en présence de 16 autres molécules d'anhydrosulfure de zinc, donne, par une seconde double décomposition, du sulfure de sulfocarbonyle et du zinc.

$$8C,Zn + 16S\begin{cases}Zn\\Zn\end{cases} = 8S,CS + 20\,Zn,Zn$$

L'anhydrosulfure de zinc est attaqué vivement par l'oxyde de nitryle et l'eau régale (§ 1371).

L'oxyde de sulfuryle et le chlorure d'hydrogène n'ont qu'une faible action sur le sulfure de zinc.

L'anhydrosulfure de zinc et l'anhydride de zinc peuvent se combiner en un grand nombre de proportions pour former des oxysulfures. On en rencontre un dans la nature cristallisé en prismes jaunes, d'une densité de 3,9 et qui a pour formule $\frac{O}{S^4}\begin{cases}Zn^2\\Zn^8\end{cases}$. On en obtient un autre $\frac{O}{S}\begin{cases}Zn^2\\Zn^2\end{cases}$, en faisant passer un courant d'hydrogène sec sur de l'oxyde de sulfuryle et de zinc chauffé au rouge ; il se forme de l'anhydrosulfure et de l'anhydride de zinc (§ 786) qui restent combinés. Ces oxysulfures se forment fréquemment dans les opérations métallurgiques. Certains oxydes positifs

Digitized by Google

décomposent l'anhydrosulfure de zinc, ce sont les oxydes qui, par la chaleur, peuvent abandonner leur oxygène en tout ou en partie, alors c'est l'oxygène qui réagit ; mais jamais tout l'anhydrosulfure de zinc n'est réduit. C'est ainsi qu'il est décomposé par l'oxyde de plomb.

Un mélange d'oxyde de calcium et de charbon décompose l'anhydrosulfure de zinc, à l'aide de la chaleur, et il se produit du zinc qui se volatilise et en quantité d'autant plus grande que la température est plus élevée. Il se produit d'abord de l'anhydride de zinc et du sulfure de calcium :

$$S\begin{cases}Zn\\Zn\end{cases} + O\begin{cases}Ca\\Ca\end{cases} = O\begin{cases}Zn\\Zn\end{cases} + S\begin{cases}Ca\\Ca\end{cases}$$

L'oxyde de zinc est ensuite réduit par le charbon.

L'anhydrosulfure de zinc se fond avec les sels de carbonyle alcalins, on obtient un mélange de sulfure double de zinc et de métal alcalin et d'anhydride de zinc. Il se forme un sulfure double et de l'oxyde de carbonyle et de zinc qui est dédoublé, par la chaleur, en anhydride de carbonyle et oxyde de zinc :

$$2\,S\begin{cases}Zn\\Zn\end{cases} + O^2\begin{cases}CO\\K^2\end{cases} = 2\,S\begin{cases}Zn\\K\end{cases} + \frac{O,CO}{O\begin{cases}Zn\\Zn\end{cases}}$$

L'anhydrosulfure de zinc détone lorsqu'on le chauffe avec du soufre ou avec certains sulfures comme le sulfure de mercuricum et le persulfure de potassium.

§ 1431. *État naturel.* — On rencontre l'anhydrosulfure de zinc dans la nature. il constitue un minérai de zinc très-répandu appelé *blende.* La blende cristallise en tétraèdre et quelquefois en rhombododécaèdre, elle présente une texture lamellaire. La blende est quelquefois transparente, d'autres fois translucide ou opaque, sa couleur est d'un jaune-citron ou d'un rouge-brun, avec une teinte un peu verdâtre. Sa densité est de 4,2. Elle est infusible au chalumeau, elle s'y réduit seulement en donnant sur le charbon une couronne jaune à chaud et blanche à froid. La blende est très-répandue dans la nature, elle est souvent associée au sulfure de plomb et quelquefois avec du sulfure d'argent.

GROUPE CADMIQUE.

§ 1432. Le groupe cadmique renferme un sulfure analogue au sulfure de zinc, c'est :

L'anhydrosulfure de cadmium $= S\begin{cases}Cd\\Cd\end{cases}$.



ANHYDROSULFURE DE CADMIUM $= S\begin{cases}Cd\\Cd\end{cases}$

§ 1433. Il est composé de :

Cadmium . . .	77,78
Soufre	22,22
	100,00

On peut le préparer par voie humide ou par voie sèche. Par voie humide en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans une dissolution d'un sel de cadmium, il s'y forme un précipité d'une belle couleur jaune.

On l'obtient par voie sèche en fondant ensemble de l'anhydride de cadmium et du soufre :

$$4\,O\begin{cases}Cd\\Cd\end{cases} + 3S,S = 4S\begin{cases}Cd\\Cd\end{cases} + 2O,SO$$

L'anhydrosulfure de cadmium est insipide, insoluble dans l'eau. Il est fixe, à la chaleur rouge il se fond sans décomposition et il cristallise par refroidissement en belles lames jaunes Par la chaleur l'anhydrosulfure de cadmium prend une belle couleur rouge, mais il redevient jaune par le refroidissement. Le chlorure d'hydrogène étendu ne l'attaque pas même à l'aide de la chaleur ; mais le chlorure d'hydrogène concentré ledissout à froid avec dégagement de sulfure d'hydrogène.

On rencontre l'anhydrosulfure de cadmium dans la nature, mais il est assez rare, il est cristallisé en prismes hexagonaux d'un jaune claire, d'une densité de 4,8. Sa poussière est rouge de feu et est employée en peinture.

GROUPE STANNIQUE.

§ 1434. Le groupe stannique renferme un sulfure :

L'anhydrosulfure d'étain $= S\begin{cases}Sn\\Sn\end{cases}$

ANHYDROSULFURE D'ÉTAIN $= S\begin{cases}Sn\\Sn\end{cases}$

§ 1435. *Synonymie.* — *Protosulfure d'étain, sulfure stanneux.* Il contient :

Soufre	21,33
Etain	68,67
	100,00

soit 1 atome de soufre et 2 atomes d'étain.

Pour déterminer sa composition, on l'attaque par l'eau régale qui transforme le soufre en oxyde de sulfuryle et l'étain en oxyde de stannyle. on dose le soufre à l'état d'oxyde de sulfuryle et de baryum.

Digitized by Google

On prépare ce composé par voie sèche en chauffant au rouge un mélange de limaille d'étain et de soufre ; mais commme une partie du soufre s'est volatilisée, il est nécessaire, pour saturer complètement le métal, de pulvériser la masse et de la refondre avec une nouvelle quantité de soufre.

On obtient ce sulfure par voie humide, en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans une dissolution de chlorure d'étain:

$$S\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2Cl,Sn = S\begin{cases}Sn\\Sn\end{cases} + 2Cl,H$$

Le sulfure se précipite en poudre d'un brun très-foncé.

L'anhydrosulfure d'étain se présente en masse d'un gris-bleuâtre qui, par la fusion et le refroidissement, cristallise en petites lamelles d'un gris d'ardoise, d'un aspect métallique. Il est insoluble dans l'eau. Le chlorure d'hydrogène concentré le dissout avec dégagement de sulfure d'hydrogène, cependant un léger excès de chlorure d'hydrogène, dans une dissolution étendue de chlorure d'étain, n'empêche pas la précipitation de ce dernier par le sulfure d'hydrogène.

L'anhydrosulfure d'étain est un sulfobase puissant qui fait la double décomposition avec les sulfures négatifs pour former des sels sulfurés. Tels sont : le sulfure de sulfocarbonyle et d'étain ($S^2\begin{cases}CS\\Sn^2\end{cases}$), le sulfure de sulfarsényle et d'étain $S^3\begin{cases}AsS\\Sn^3\end{cases}$).

GROUPE PLOMBIQUE.

§ 1436. Nous rangeons dans le groupe plombique, deux sulfures monatomiques:

L'anhydrosulfure de plombosum... $S\begin{cases}Pb^2\\Pb^2\end{cases}$

L'anhydrosulfure de plomb... $S\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases}$

On cite encore un sous-sulfure de plomb qui aurait pour formule $S\begin{cases}Pb^4\\Pb^4\end{cases}$

SOUS-SULFURE DE PLOMB.

§ 1437. D'après M. Bredberg, ce sulfure renfermerait 3,96 de soufre pour cent de plomb ; il se formerait lorsqu'on fond dans un creuset de charbon un mélange intime de 22 parties de sulfure de plomb en poudre fine avec 21,6 de plomb en grenailles. Il est gris plombé, mou, sa cassure est grenue. Rien n'est encore venu confirmer que ce corps soit une combinaison à proportions définies.



ANHYDROSULFURE DE PLOMBOSUM $= S\left\{\begin{matrix}Pb^2\\Pb^2\end{matrix}\right.$

§ 1438. D'après Bredberg, il est composé de 7,207 de soufre sur 100 de plomb, ce qui correspond à la formule $S\left\{\begin{matrix}Pb^2\\Pb^2\end{matrix}\right.$. On le prépare comme le précédent, mais en ajoutant du borax au mélange, le plomb s'oxyde et se dissout dans le borax jusqu'à ce qu'il reste une combinaison qui résiste à l'action du borax. Ce composé présente une cassure lamelleuse, il se laisse applatir sous le marteau.

ANHYDROSULFURE DE PLOMB $= S\left\{\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right.$

§ 1439. Ce sulfure est composé de :

Soufre	13,39
Plomb	86,61
	100,00

ce qui correspond à 1 atome de soufre pour 2 atomes de plomb.

§ 1440. *Propriétés.* — On rencontre l'anhydrosulfure de plomb dans la nature, il constitue le minérai de plomb le plus répandu, il est appelé *galène* par les minéralogistes. La galène cristallise en cube, et quelquefois en octaëdre ou en cuboctaëdre, le plus souvent on la trouve en masse laminaire, lamellaire et grenue. Elle possède une couleur d'un gris de plomb avec un éclat métallique parfait, sa densité est de 7,8. Elle est fragile, moins fusible que le plomb. Traitée au chalumeau sur le charbon, elle décrépite et se réduit en un grain de plomb qui s'entoure d'une aréole jaune d'anhydride de plomb. Par la chaleur elle se fond et si on la maintient quelque temps en fusion elle perce les creusets ; elle se décompose en partie par la calcination, une partie se volatilise et il reste un sous-sulfure ; dans un courant de gaz la galène peut se volatiliser.

Lorsqu'on grille la galène au contact de l'air, elle est d'abord transformée en oxyde de sulfuryle et de plomb :

$$2S\left\{\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right. + 4O,O = 2O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Pb^2\end{matrix}\right.$$

Mais une partie de ce sel est décomposé par la chaleur en anhydride de plomb, anhydride de bisulfuryle et oxygène :

$$O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Pb^2\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Pb^2\end{matrix}\right. = 2O\left\{\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right. + \frac{2O,SO}{O,O}$$

Il s'ensuit que le sel de sulfuryle est toujours mélangé d'une certaine quantité d'oxyde. L'oxyde de sulfuryle et de plomb, au fur et à mesure



qu'il se forme, réagit sur le sulfure non décomposé pour former du plomb et de l'anhydride de bisulfuryle :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\Pb^2\end{cases} + S\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases} = 2\,Pb,Pb + 2O,SO$$

La même réaction se produit entre l'oxyde et le sulfure :

$$2\,O\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases} + S\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases} = 3\,Pb.Pb + O,SO$$

C'est sur ces réactions qu'est basé le traitement métallurgique de la galène.

La galène est décomposée, à l'aide de la chaleur, par plusieurs métaux positifs, tels que : le fer, le zinc, l'étain et le cuivre, on obtient du plomb et un sulfure de ces métaux En métallurgie on traite la galène par de la vieille ferraille pour en retirer le plomb.

Lorsqu'on chauffe au rouge de la galène avec du plomb, il se forme des sous-sulfures ($S\begin{cases}Pb^2\\Pb^2\end{cases}$ et $S\begin{cases}Pb^4\\Pb^4\end{cases}$) qui, dans la métallurgie du plomb, constituent les *mattes plombeuses*.

L'hydrogène décompose aussi la galène à l'aide de la chaleur, le plomb est réduit et il se dégage du sulfure d'hydrogène (§ 1369).

La galène est attaquée par l'oxyde de nitryle même étendu Si la quantité d'eau est suffisante, le soufre se sépare et le plomb se dissout à l'état de sel de nitryle ; alors il se produit, dans une première double décomposition, de l'oxyde de nitryle et de plomb et du sulfure d'hydrogène :

$$2\,O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} + S\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases} = 2\,O\begin{cases}AzO^2\\Pb\end{cases} + S\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Le sulfure d'hydrogène, aussitôt formé, est décomposé par l'oxyde de nitryle en soufre qui se dépose et en vapeurs nitreuses (§ 1290).

L'oxyde de nitryle fumant transforme le sulfure de plomb en sel de sulfuryle (§ 1371).

Enfin si l'oxyde de nitryle est d'une concentration moyenne, les deux réactions précédentes se produiront à la fois ; une partie du sulfure donnera de l'oxyde de sulfuryle et de plomb, le reste donnera du soufre et de l'oxyde de nitryle et de plomb.

L'oxyde de sulfuryle étendu et le chlorure d'ydrogène étendu n'attaquent pas sensiblement la galène.

L'oxyde de sulfuryle concentré et bouillant la transforme en sel de sulfuryle avec dégagement d'anhydride de bisulfuryle :

Digitized by Google

$$4O,SO^2 + S\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases} = O^2\begin{cases}SO^2\\Pb^2\end{cases} + 4O,SO$$

L'anhydrosulfure de plomb est décomposé par plusieurs oxydes positifs, tels que des oxydes de fer, de manganèse et de cuivre, le plomb est réduit, le soufre est transformé en anhydride de bisulfuryle, tandis que les oxydes réagissant sont eux-mêmes réduits ou perdent une partie de leur oxygène. Voici comment nous expliquons cette réaction :

Dans une première double décomposition, il se produit de l'anhydride de plomb et un sulfure du métal de l'oxyde :

$$O\begin{cases}M\\M\end{cases} + S\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases} = O\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases} + S\begin{cases}M\\M\end{cases}$$

L'anhydride de plomb réagit sur une partie de l'anhydrosulfure de plomb non décomposé pour former du plomb et de l'anhydride de bisulfuryle, comme nous allons le voir plus bas. Le nouveau sulfure formé, en présence d'une certaine quantité d'oxyde réagissant, donne lieu à de l'anhydride de bisulfuryle et à un oxyde d'un degré inférieur d'oxydation et le métal est réduit :

$$2\,O\begin{cases}M\\M\end{cases} + S\begin{cases}M\\M\end{cases} = O,SO + 3\,M,M.$$

Si l'oxyde avait pour formule $O^3\begin{cases}M^2\\M^2\end{cases}$ on pourrait obtenir :

$$3\,O^3\begin{cases}M^2\\M^2\end{cases} + S\begin{cases}M\\M\end{cases} = O,SO + 7\,O\begin{cases}M\\M\end{cases}$$

La litharge (anhydride de plomb) réagit sur le sulfure à l'aide de la chaleur pour former de l'anhydride de bisulfuryle et du plomb :

$$2\,O\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases} + S\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases} = O,SO + 3\,Pb,Pb$$

Les alcalis et les terres alcalines décomposent aussi l'anhydrosulfure de plomb à l'aide de la chaleur, on obtient une scorie qui renferme de l'oxyde de sulfuryle et de plomb et une combinaison du sulfure de plomb avec du sulfure alcalin.

Lorsqu'on fond la galène avec du nitre, on obtient du plomb métallique ; l'oxyde de nitryle et de potassium est décomposé par la chaleur et abandonne de l'oxygène. C'est ce dernier qui réagit alors sur le sulfure de plomb, comme nous l'avons dit plus haut.

§ 1441. *Préparation.* — On peut obtenir l'anhydrosulfure de plomb artificiellement en fondant ensemble du plomb en grenailles avec du soufre

à la chaleur rouge sombre. On obtient ainsi une masse grise, poreuse qui prend une texture cristalline et un bel éclat métallique lorsqu'on la calcine au rouge blanc.

On peut encore l'obtenir par voie humide, en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans une dissolution d'un sel de plomb ; il se forme un précipité noir de sulfure.

E. -- SÉRIE CUIVRIQUE.

§ 1442. Nous subdivisons la série cuivrique en trois groupes :

1°. Le *groupe cuivrique*.

2°. Le *groupe mercurique*.

3°. Le *groupe argentique*.

1° — GROUPE CUIVRIQUE.

§ 1443. Nous rangeons dans le groupe cuivrique deux sulfures positifs analogues aux oxydes positifs des groupes correspondants, savoir :

L'anhydrosulfure de cuprosum $= S\begin{cases}Cu^2\\Cu^2\end{cases}$.

L'anhydrosulfure de cupricum $= S\begin{cases}Cu\\Cu\end{cases}$.

ANHYDROSULFURE DE CUPROSUM $= S\begin{cases}Cu^2\\Cu^2\end{cases}$

§ 1444. *Synonymie. — Protosulfure de cuivre, sulfure cuivreux.*

Il est composé de :

Soufre	20,14
Cuivre	79,86
	100,00

Ce qui correspond à 1 atome de soufre et 4 atomes de cuivre.

§ 1445. *Préparation.* — On prépare l'anhydrosulfure de cuprosum en fondant ensemble 8 parties de cuivre et 3 parties de soufre, on obtient ainsi une masse qui contient un excès de cuivre et que l'on doit refondre avec un excès de soufre.

Propriétés. — L'anhydrosulfure de cuprosum est noirâtre, avec l'éclat métallique et une texture cristalline, il est plus fusible que le cuivre. Sa densité est de 5,79. Lorsqu'on le grille au contact de l'air, il se transforme d'abord en oxyde de sulfuryle et de cupricum et en anhydride de cupricum :

$$2S\begin{cases}Cu^2\\Cu^2\end{cases} + 5O,O = 2O^2\begin{cases}SO^2\\Cu^2\end{cases} + 2O\begin{cases}Cu\\Cu\end{cases}$$

Digitized by Google

Mais à une température plus élevée, le sel de sulfuryle est lui-même décomposé en anhydride de cupricum, anhydride de bisulfuryle et oxygène :

$$O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Cu^2\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Cu^2\end{matrix}\right. = 2\,O\left\{\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix}\right. + \frac{2\,O,SO}{O,O}$$

La chaleur seule ne décompose pas l'anhydrosulfure de cuprosum, il se fond sans altération.

Le carbone le réduit lentement en donnant du sulfure de sulfocarbonyle et du cuivre ; l'hydrogène ne le décompose pas.

Le fer, l'étain et l'antimoine ne le décomposent qu'incomplètement à l'aide de la chaleur.

L'anhydrosulfure de cuprosum se dissout dans l'oxyde de nitryle qui agit par son oxygène, le soufre est transformé en oxyde de sulfuryle et le cuivre en anhydride de cupricum qui se combine avec l'oxyde de nitryle pour former de l'oxyde de nitryle et de cupricum. L'eau régale le dissout également, elle agit par l'oxygène et le chlore qu'elle met en liberté ; le premier transforme le soufre en oxyde de sulfuryle, le second fait passer le cuivre à l'état de chlorure de cupricum (Cl,Cu).

Le chlorure d'hydrogène et l'oxyde de sulfuryle ne l'attaquent pas.

L'anhydrosulfure de cuprosum est décomposé en partie lorsqu'on le chauffe avec les alcalis, alors il s'en sépare du cuivre métallique. Les sels de carbonyle alcalins ne le décomposent pas, à moins qu'on y ajoute du charbon qui réduit alors le sulfure et on obtient du cuivre métallique.

Lorsqu'on chauffe au rouge ce composé avec les oxydes de cuivre, il est décomposé, on obtient du cuivre métallique et il se dégage de l'anhydride de bisulfuryle :

$$S\left\{\begin{matrix}Cu^2\\Cu^2\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix}\right. = 4\,Cu,Cu + O,SO$$

Lorsqu'on chauffe l'anhydrosulfure de cuprosum avec de l'oxyde de nitryle et de potassium, il se produit une action très-vive. Le sel de nitryle est décomposé, l'oxygène mis en liberté réagit sur l'anhydrosulfure, transforme le soufre en oxyde de sulfuryle qui se combine à la potasse.

Lorsqu'on fond ensemble de l'anhydrosulfure de cuprosum et de l'oxyde de sulfuryle et de cupricum, il y a double décomposition et on obtient de l'anhydride de bisulfuryle et du cuivre :

$$S\left\{\begin{matrix}Cu^2\\Cu^2\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Cu^2\end{matrix}\right. = 2\,O,SO + 3\,Cu,Cu$$

§ 1446. *État naturel.* — On rencontre l'anhydrosulfure de cuprosum dans la nature, il constitue un minérai de cuivre appelé *chalkosine.*


Digitized by Google

La chalkosine cristallise en prisme, sa couleur est gris d'acier ou de fer sombre, quelquefois bleuâtre, sa poussière est noire; sa densité est de 6,6. Au chalumeau, elle fond aisémont à la flamme intérieure, elle se grille et ne se réduit quo lorsque le grillage a été complet ; avec la soude sur le charbon elle donne un grain de cuivre. Elle est soluble dans l'oxyde de nitryle. Elle forme des dépôts considérables en Sibérie, en Suède, en Saxe et en Cornouailles. Elle est très-rare en Belgique.

L'anhydrosulfure de cuprosum fait la double décomposition avec certains sulfures pour former des sulfures intermédiaires dont plusieurs, et notamment les sulfures de cuprosum et de ferrosum, constituent des minérais de cuivre très-abondants.

§ 1447. *Chalcopyrite.* C'est un sulfure de cuprosum et de ferrosum qui a pour formule $S\left\{\begin{matrix}Cu^2\\Fe\end{matrix}\right.$. Elle est composée de :

Soufre	35, 4
Cuivre	34, 8
Fer	29, 8
	100,00

Elle cristallise en tétraëdre, elle possède une texture compacte, une cassure inégale, une couleur jaune de bronze avec l'éclat métallique très-prononcé ; sa densité est de 4, 16. Elle ne fait pas feu au briquet et se laisse rayer au couteau. Chauffée au chalumeau, elle donne un globule d'un gris cuivreux et magnétique ; avec la soude elle donne un grain de cuivre. Sa dissolution dans l'oxyde de nitryle donne, par l'ammoniaque, un précipité brun d'oxyde de ferricum et une liqueur bleue. On rencontre ce minérai en veines, en filons, en amas et en couches dans les terrains anciens. On le trouve, en Belgique, dans les filons de quartz du terrain ardennais, à Visé, dans les schistes du Condroz. C'est le minérai de cuivre le plus avantageux.

§ 1448. *Phillippsite.* — C'est encore un sulfure de cuprosum et de ferrosum qui a pour formule $S^3\left\{\begin{matrix}4Cu^2\\2\,Fe.\end{matrix}\right.$ Elle cristallise en cube, sa couleur est rouge, ou brun-rougeâtre, dans sa cassure elle rappelle les couleurs de l'arc en ciel ; sa densité est de 5. Au chalumeau, elle donne les mêmes réactions que la chalcopyrite ; il en est de même de sa solution dans l'oxyde de nitryle. Ce minérai est très-rare en Belgique ; on le trouve en petits grains sur certaines ardoises de Vieil-Salm.

§ 1449. *Cuivre gris.* — On a donné ce nom à des combinaisons de divers sulfures et souvent ce sont des arséniosulfures ou des antimoniosulfures. Ce sont des minérais très-importants qui contiennent 40 à 50 pour cent de cuivre et quelquefois jusqu'à 17 pour cent d'argent.

Digitized by Google

La *parabase* est un sulfure complexe d'antimonicum, de ferrosum et de cuprosum, sa formule est : $S^{8}\left\{\begin{matrix}4Sb\\8Fe\\4Cu^{2}\end{matrix}\right.$. Elle cristallise en tétraèdre, sa couleur est gris d'acier:

$$\text{ANHYDROSULFURE DE CUPRICUM} = S\left\{\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix}\right.$$

§ 1450. *Synonymie.* — *Bisulfure de cuivre, sulfure cuivrique.* Il renferme :

Soufre	33,53
Cuivre	66.47
	100,00

soit 1 atome de soufre et 2 atomes de cuivre.

§ 1451. *Préparation.* — On n'a pu encore le préparer que par voie humide, en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans une dissolution d'un sel de cupricum, le sulfure se précipite.

§ 1452. *Propriétés.* — L'anhydrosulfure de cupricum est une poudre noire qui, par la dessication, prend une teinte un peu verdâtre. Il est insoluble dans l'eau, les alcalis et les sulfures alcalins. La chaleur le décompose en anhydrosulfure de cuprosum et soufre :

$$2S\left\{\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix}\right. + 2S\left\{\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix}\right. = 2S\left\{\begin{matrix}Cu^{2}\\Cu^{2}\end{matrix}\right. + S,S$$

Il se décompose au contact de l'air, il se transforme en oxyde de sulfuryle et de cupricum :

$$2S\left\{\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix}\right. + 4\,O,O = 2\,O^{2}\left\{\begin{matrix}SO^{2}\\Cu^{2}\end{matrix}\right.$$

Lorsqu'on le fond avec du polysulfure de potassium ou de sodium, on obtient une combinaison de sulfure de cupricum et du sulfure alcalin, si on la traite par l'eau, le sulfure alcalin se dissout tandis que le sulfure de cupricum s'en sépare.

§ 1453. *Oxysulfures de cupricum.* — D'après Pelouze, l'anhydrosulfure de cupricum se combine avec l'oxyde de cupricum pour former des oxysulfures. On obtient le composé $\begin{matrix}O^{4}\\S^{5}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}10Cu\\2Cu\\H^{2}\end{matrix}\right.$, lorsqu'on verse un sulfure soluble dans une dissolution bouillante d'oxyde de nitryle et de cupricum très-ammoniacale.

Digitized by Google

2° — GROUPE MERCURIQUE.

§ 1454. Le groupe mercurique contient deux anhydrosulfures analogues aux précédents :

L'anhydrosulfure de mercurosum $= S\left\{\begin{matrix}Hg^2\\Hg^2\end{matrix}\right.$

L'anhydrosulfure de mercuricum $= S\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right.$

Pour déterminer la quantité de mercure contenue dans ces composés, il suffit de les chauffer dans une cornue en verre avec un métal réducteur comme le fer, le cuivre, etc., de recueillir le mercure qui distille dans un récipient refroidi et de le peser.

ANHYDROSULFURE DE MERCUROSUM $= S\left\{\begin{matrix}Hg^2\\Hg^2\end{matrix}\right.$

§ 1455. *Synonymie. — Protosulfure de mercure, sulfure mercureux.* Il est composé de

Soufre	7,41
Mercure. . . .	92,59
	100,00

soit 1 atome de soufre et 4 atomes de mercure.

On prépare ce composé en versant goutte à goutte de l'oxyde de nitryle et de mercurosum $O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Hg^2\end{matrix}\right.$ dans une dissolution de sulfure d'ammonium ou de sulfure de potassium ; ou bien en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans une dissolution d'un sel de mercurosum. L'anhydrosulfure se précipite en poudre noire, qu'on lave à l'eau froide et qu'on dessèche dans le vide. L'anhydrosulfure de mercurosum est insoluble dans l'eau, soluble dans les sulfures alcalins. Il est très-peu stable et il se décompose très-facilement en sulfure de mercuricum et mercure :

$$S\left\{\begin{matrix}Hg^2\\Hg^2\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}Hg^2\\Hg^2\end{matrix}\right. = 2S\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right. + Hg,Hg$$

ANHYDROSULFURE DE MERCURICUM $= S\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right.$

§ 1456. *Synonymie. — Deutosulfure de mercure, protosulfure de mercure, sulfure mercurique.* Il est composé de :

Soufre	13,79
Mercure . . .	86,21
	100,00

Digitized by Google

L'anhydrosulfure de mercuricum se présente sous deux états isomériques, l'un est noir et l'autre est rouge.

§ 1457. *Sulfure noir.* — On lui donne ordinairement le nom d'*Ethiops martial.* On le prépare par voie sèche en broyant pendant longtemps 6 parties de mercure avec 1 partie de soufre. On l'obtient, par voie humide, en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans une dissolution d'un sel de mercuricum, il se produit d'abord un précipité blanc qui est une combinaison du sulfure avec le sel de mercuricum. Mais si l'on continue à faire arriver du sulfure d'hydrogène jusqu'à saturation, le précipité devient noir et il est alors transformé en anhydrosulfure de mercuricum.

Cet anhydrosulfure se présente sous la forme d'une substance noire, pulvérulente, insoluble dans l'eau. Il est volatil sans décomposition à une température peu élevée, et il se transforme alors en sulfure rouge. Il se combine aux sels de mercuricum pour former des composés blancs ; ainsi, si l'on verse du sulfure d'hydrogène dans une solution d'un sel de mercuricum, on obtient un précipité noir de sulfure si le sulfure d'hydrogène est en excès ; mais si le sulfure d'hydrogène n'est pas en quantité suffisante, le précipité est gris c'est alors une combinaison de sulfure de mercuricum avec le sel de mercuricum non détruit.

§ 1458. *Sulfure rouge.* — On l'appelle ordinairement *cinabre, vermillon.* En masse il rouge violacé, sa poudre est rouge clair. On le prépare en chauffant le sulfure noir dans un matras en verre dont le col est imparfaitement bouché, le sulfure se sublime sans altération et donne un produit rouge foncé, brillant, à texture cristalline, qui présente la même composition que le sulfure noir, c'est le sulfure rouge. On voit donc que cette différence de couleur ne dépend uniquement que de l'état d'agrégation des molécules.

On prépare ordinairement le vermillon par le procédé de Brunner. Il consiste à broyer ensemble pendant 3 heures environ un mélange de 300 parties de mercure pur, 114 parties de soufre, 75 parties de potasse caustique et 450 parties d'eau. On chauffe ensuite ce mélange dans un vase de terre ou de porcelaine à une température qui doit être au moins de 45° mais qui ne doit pas dépasser 50° ; on remue de temps en temps la masse. L'eau qui s'évapore doit être remplacée de temps à autre. Au bout de 8 heures environ, la masse se colore en rouge brun. Le soufre et la potasse réagissent d'abord l'un sur l'autre pour former du polysulfure de potassium, lequel réagit à son tour sur le mercure pour le transformer en sulfure noir. Ce dernier prend de plus en plus la couleur rouge et lorsqu'il a atteint la nuance convenable on retire la masse du feu sans quoi le sulfure redeviendrait noir. On lave le vermillon, ainsi obtenu, à l'eau chaude. La liqueur décantée renferme des sulfures alcalins.

Digitized by Google

Lorsqu'on chauffe l'anhydrosulfure de mercuricum au contact de l'air, il se décompose, le soufre est transformé en anhydride de bisulfuryle qui se dégage, et le mercure en anhydride de mercuricum mais qui se dédouble aussitôt par l'action de la chaleur en oxygène et en mercure qui distille :

$$2S\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right. + 30,0 = 20,SO + \frac{2Hg,Hg}{0,0}$$

Il est aussi réduit à l'aide de la chaleur par un grand nombre de métaux tels que : le carbone, l'antimoine, le fer, l'étain, le zinc, le cuivre l'hydrogène ; il se forme un sulfure de ces métaux et le mercure distille. Dans une première double décomposition, il se produit un sulfure et une combinaison du mercure avec le métal :

$$2H,H + S\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right. = S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + 2H,Hg$$

Mais cette combinaison donne, par une seconde double décomposition avec une autre molécule d'anhydrosulfure de mercuricum, une autre molécule de sulfure d'hydrogène et du mercure :

$$2H,Hg + S\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right. = S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + Hg,Hg$$

L'anhydrosulfure de mercuricum est attaqué par l'oxyde de nitryle concentré à l'aide de la chaleur, celui-ci est décomposé en vapeurs nitreuses qui se dégage et en oxygène qui réagit sur le sulfure de mercuricum, transforme le soufre en oxyde de sulfuryle et le mercure en oxyde de mercuricum qui se combine à l'oxyde de nitryle non décomposé pour former de l'oxyde de nitryle et de mercuricum :

$$S\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right. + \frac{20,0}{O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.} = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right.$$

$$O\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right. + 2O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. = 2O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Hg\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

L'oxyde de nitryle étendu, l'oxyde de sulfuryle et le chlorure d'hydrogène même concentrés ne l'attaquent pas. L'eau régale est le meilleur dissolvant de l'anhydrosulfure de mercuricum, elle agit par le chlore qu'elle met en liberté et il se produit du chlorure de mercuricum et du chlorure de soufre.

Plusieurs oxydes décomposent l'anhydrosulfure de mercuricum à l'aide de la chaleur, nous citerons les alcalis, les terres alcalines et plusieurs

Digitized by Google

oxydes positifs ; il se produit un sulfure de ces métaux et de l'anhydride de mercuricum qui est dédoublé en mercure et oxygène :

$$2\,O\begin{cases}M\\M\end{cases} + 2\,S\begin{cases}Hg\\Hg\end{cases} = 2\,S\begin{cases}M\\M\end{cases} + \frac{2\,Hg,Hg}{O,O}$$

L'oxygène pourra réagir alors sur le sulfure métallique et donner les produits de l'action de l'oxygène sur les sulfures (§ 1364).

L'anhydride de mercuricum décompose très-facilement l'anhydrosulfure de mercuricum, et on obtient de l'anhydride de bisulfuryle et du mercure :

$$2\,O\begin{cases}Hg\\Hg\end{cases} + S\begin{cases}Hg\\Hg\end{cases} = O,SO + 3\,Hg,Hg$$

Les sels de carbonyle alcalins le décomposent aussi, on obtient les mêmes produits qu'avec les alcalis et il se dégage de l'anhydride de carbonyle.

§ 1459. *État naturel.* — On rencontre le cinabre dans la nature, il constitue le minerai de mercure le plus répandu. Le cinabre cristallise en rhomboèdre, il est quelquefois translucide, d'une couleur rouge carmin, sa poussière est d'un beau rouge, sa densité à peu près égale à 10.

3°. — GROUPE ARGENTIQUE.

§ 1460. Le groupe argentique ne comprend qu'un seul anhydrosulfure analogue à l'anhydrosulfure de mercuricum et que nous nommerons :

Anhydrosulfure d'argenticum $= S\begin{cases}Ag\\Ag\end{cases}$.

ANHYDROSULFURE D'ARGENTICUM $= S\begin{cases}Ag\\Ag\end{cases}$

§ 1461. Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sur de l'anhydrosulfure d'argenticum chauffé au rouge et si l'on pèse l'argent réduit, on trouve pour la composition de l'anhydrosulfure d'argenticum :

Soufre. . . .	12,91
Argent. . . .	87,09
	100,00

Ce qui correspond à 1 atome de soufre et 2 atomes d'argent.

§ 1462. *Préparation.* — On prépare l'anhydrosulfure d'argenticum directement en fondant de l'argent avec un excès de soufre. On chauffe jusqu'au rouge pour chasser l'excès de soufre, l'anhydrosulfure se fond et, par le refroidissement, se prend en une masse cristalline.

On peut l'obtenir aussi, par voie humide, en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans une dissolution d'un sel d'argent. Le sulfure se précipite en poudre noire.

§ 1463. *Propriétés.* — L'anhydrosulfure d'argenticum se présente en masse amorphe d'un gris de plomb, avec l'éclat métallique, il peut cristalliser en cube ou en octaèdre ; sa densité est de 7,2. Il est légèrement ductile, et assez mou pour pouvoir être entamé par l'ongle et pour recevoir des empreintes. Il peut se fondre sans se décomposer et il est plus fusible que l'argent.

Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il est décomposé, le soufre est transformé en anhydride de bisulfuryle et l'argent en oxyde qui se dédouble,aussitôt qu'il est formé,en argent et oxygène :

$$2\,S\begin{cases}Ag\\Ag\end{cases} + 3\,O,O = 2\,O,SO + \frac{2\,Ag,Ag}{O,O}$$

Mais ce grillage se fait difficilement à cause de la grande affinité de l'argent pour le soufre.

Il est réduit à une température peu élevée par la plupart des métaux et surtout par l'hydrogène,le fer ,le zinc,le plomb et le cuivre.On obtient, dans une première double décomposition, un sulfure du métal et une combinaison du métal avec l'argent :

$$S\begin{cases}Ag\\Ag\end{cases} + 2\,H,H = S\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2\,H,Ag$$

Mais cette combinaison, en présence d'une nouvelle quantité de sulfure d'argenticum, donne encore du sulfure d'hydrogène et de l'argent :

$$2\,H,Ag + S\begin{cases}Ag\\Ag\end{cases} = S\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2\,Ag,Ag$$

L'oxyde de nitryle l'attaque très-lentement.

L'oxyde de sulfuryle concentré et bouillant le décompose rapidement, il se dégage de l'anhydride de bisulfuryle et il se précipite de l'oxyde de sulfuryle et d'argent :

$$4\,O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} + S\begin{cases}Ag\\Ag\end{cases} = \frac{4\,O,SO}{4\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}} + O^2\begin{cases}SO^2\\Ag^2\end{cases}$$

Le chlorure d'hydrogène concentré et bouillant l'attaque aussi et il se produit du sulfure d'hydrogène et du chlorure d'argenticum :

$$2\,Cl,H + S\begin{cases}Ag\\Ag\end{cases} = S\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2\,Cl,Ag$$

L'anhydrosulfure d'argenticum se combine par voie sèche à un grand nombre de sulfures.

Le chlorure de cupricum (Cl,Cu) et le chlorure de sodium (Cl,Na) le décomposent et le transforment en chlorure d'argent en devenant eux-mêmes sulfures :

Digitized by Google

$$2\,Cl,Na + S\begin{cases}Ag\\Ag\end{cases} = 2\,Cl,Ag + S\begin{cases}Na\\Na\end{cases}$$

Il se fransforme encore en chlorure d'argent, lorsqu'on l'abandonne, au contact de l'air, mélangé avec des pyrites de fer, de l'oxyde de sulfuryle et de cupricum et du sel marin (chlorure de sodium). Le sel marin en présence de ces substances, dégagent du chlorure d'hydrogène qui agit sur le sulfure d'argent.

§ 1464. *État naturel.* — On rencontre l'anhydrosulfure d'argenticum dans la nature, il constitue un minérai appelé *argyrose*. Il a une couleur d'un gris sombre, il est très-tendre, il se laisse couper au couteau, il est ductile.

On rencontre aussi dans la nature des combinaisons du sulfure d'argent avec d'autres sulfures. Voici les principaux :

§ 1465. *L'argyrithrose* est un sulfure d'antimonicum et d'argent, il a pour formule $S^3\begin{cases}Sb\\Ag^3\end{cases}$; on l'appelle encore *argent rouge*. Il cristallise en rhomboëdre, il est translucide ou bien opaque, d'une couleur rouge carmin, il possède quelquefois l'éclat métallique; sa raclure est d'un beau rouge cramoisi. Chauffé au chalumeau sur le charbon, il se volatilise en laissant un grain d'argent.

SÉRIE PLATINIQUE.

§ 1466. — Nous subdivisons la série platinique en 7 groupes :

1°. — Le *groupe aurique*.
2°. — Le *groupe platinique*.
3°. — Le *groupe osmique*.
4°. — Le *groupe iridique*.
5°. — Le *groupe rhodique*.
6°. — Le *groupe palladique*.
7°. — Le *groupe ruthénique*.

Les sulfures des cinq derniers groupes n'ont pas encore été bien étudiés jusqu'aujourd'hui.

GROUPE AURIQUE.

§ 1467. — Le groupe aurique contient un sulfure analogue à l'oxyde d'aurosum et que nous nommerons :

Anhydrosulfure d'aurosum $= S\begin{cases}Au\\Au\end{cases}$

§ 1468. *Synonymie.* — *Protosulfure d'or*, *sulfure aureux*.

Digitized by Google

On le prépare en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans une dissolution bouillante de chlorure d'or ($Cl,^3Au$). il se produit de l'oxyde de sulfuryle, du chlorure d'hydrogène, de l'eau et un précipité brun foncé de sulfure d'aurosum. Si l'on opérait sur une dissolution froide, il se formerait un précipité de sulfure d'or ($S^3\left\{\begin{matrix}Au\\Au\end{matrix}\right.$)

$$2Cl^3,Au \quad + \quad 5S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \quad = \quad 6Cl,H \quad + \quad S^3\left\{\begin{matrix}Au\\Au.\end{matrix}\right.$$

Mais ce dernier est décomposé par l'eau bouillante en oxyde de sulfuryle et sulfure d'aurosum hydraté.

Par la dessication ce précipité devient noir en masse. Il se décompose par la chaleur en soufre et or.

GROUPE PLATINIQUE.

§ 1469. Nous rangeons dans le groupe platinique un sulfure analogue au précédent, c'est :

L'anhydrosulfure de platinosum $= S\left\{\begin{matrix}Pl\\Pl\end{matrix}\right.$

§ 1470. *Synonymie. — Protosulfure de platine, sulfure platineux.*
On l'obtient en broyant et en chauffant un mélange de 1 partie de chlorure multiple de platinicum et d'ammonium, ou 1 partie de platine très-divisé avec 2 parties de soufre. Le sulfure ainsi obtenu est gris, il a l'aspect métallique.

On peut aussi le préparer par voie humide en versant du sulfure d'hydrogène ou un sulfure alcalin dans une dissolution de chlorure de platinosum. On lave le précipité et on le dessèche:

$$S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \quad + \quad 2\,Cl,Pl \quad = \quad S\left\{\begin{matrix}Pl\\Pl\end{matrix}\right. \quad + \quad 2\,Cl,H$$

Il n'est pas décomposé lorsqu'on le chauffe en vase clos, mais si on le grille au contact de l'air, il se décompose en anhydride de bisulfuryle et en anhydride de platinosum qui se dédouble, par la chaleur, en platine métallique et oxygène :

$$2S\left\{\begin{matrix}Pl\\Pl\end{matrix}\right. \quad + \quad 3\,O,O \quad = \quad 2\,O,SO \quad + \quad \frac{2\,Pl,Pl}{O,O}$$

GROUPE OSMIQUE.

§ 1471. L'osmium forme avec le soufre un sulfure correspondant à l'oxyde d'osmiosum, savoir :

Digitized by Google

L'anhydrosulfure d'osmiosum $= S\begin{cases}Os\\Os\end{cases}$

On le prépare en faisant passer un courant de sulfure d hydrogène, dans une dissolution de chlorure d'osmiosum (Cl,Os). Le sulfure d'osmiosum se précipite en poudre d'un brun-jaunâtre foncé, un peu soluble dans l'eau, il la colore en jaune, Le chlorure n'est pas complètement décomposé par le sulfure d'hydrogène, la liqueur claire est colorée en rouge par du chlorure d'osmium (Cl^3,Os) qui n'est décomposé que très-difficilement.

Ce sulfure est décomposé par l'oxyde de nitryle étendu qui le transforme en sel de sulfuryle $O^2\begin{cases}SO^2\\Os^2\end{cases}$. Si l'oxyde de nitryle est concentré on obtient, à l'aide de la chaleur, de l'oxyde d'osmyle et un sel de sulfuryle acide $O^2\begin{cases}SO^2\\Os\\H\end{cases}$.

Le sulfure d'osmium est décomposé à la chaleur rouge, mais très-lentement, par le gaz hydrogène

GROUPE IRIDIQUE.

§ 1472. Ce groupe renferme un sulfure ;

L'ANHYDROSULFURE D'IRIDIOSUM $= S\begin{cases}Ir\\Ir.\end{cases}$

§ 1473. On le prépare en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans une dissolution de chlorure d'iridiosum (Cl,Ir), le sulfure d iridiosum se précipite en poudre d'un brun-jaunâtre foncé, un peu soluble dans l'eau qu'il colore en jaune, c'est pourquoi on doit le laver avec de l'eau acidulée ou renfermant du chlorure d'ammonium Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur en vase clos, il se décompose et il se dégage de l'eau, du soufre, un peu d'anhydride de bisulfuryle et il reste du sulfure d'iridium $S^3\begin{cases}Ir^2\\Ir^2\end{cases}$ lequel est transformé par le grillage en sel de sulfuryle basique.

Le sulfure d'iridiosum récemment précipité se dissout à froid dans l'oxyde de nitryle étendu et il se produit un sel de sulfuryle.

II. — *SULFURES POSITIFS BIATOMIQUES.*

§ 1474. Les sulfures positifs biatomiques dérivent de 2 molécules d'eau en remplaçant l'hydrogène par un radical positif ; suivant que cette substitution porte sur tout l'hydrogène ou sur une partie de l'hydrogène, on obtiendra :

Les *dérivés secondaires* ou *anhydrosulfures*.

Les *dérivés primaires* ou *sulfures hydratés*.

Digitized by Google

On ne connaît que les dérivés secondaires qui ont pour formule générale :

$$S^2\begin{cases}M\\M\end{cases}$$

Ils correspondent aux oxydes positifs biatomiques, nous les diviserons comme eux en deux séries :

A. — La *série molybdique.*
B. — La *série platinique.*

A. — SÉRIE MOLYBDIQUE.

§ 1475. Nous la subdivisons en trois groupes ·

1°. — Le *groupe molybdique.*
2°. — Le *groupe tungstique.*
3°. — Le *groupe vanadique.*

1°. — GROUPE MOLYBDIQUE.

§ 1476. Le groupe molybdique contient un sulfure positif biatomique :

L'anhydrosulfure de molybdicum $= S^2\begin{cases}Mo\\Mo\end{cases}$.

ANHYDROSULFURE DE MOLYBDICUM $= S^2\begin{cases}Mo\\Mo\end{cases}$.

§ 1477. *Synonymie.— Bisulfure de molybdène, sulfure molybdique.*

Si on l'attaque par l'oxyde de nitryle, il se produit de l'oxyde de sulfuryle qui reste dans la liqueur et de l'oxyde de molybdyle insoluble. On pèse ce dernier et de son poids on calcule celui du molybdène; on verse dans la liqueur du chlorure de baryum qui précipite de l'oxyde de sulfuryle et de baryum du poids duquel on détermine le soufre. On trouve ainsi pour la composition du sulfure de molybdicum :

Soufre	40,00
Molybdène. . .	60,00
	100,00

soit 2 atomes de soufre et 2 atomes de molybdène.

On rencontre ce composé dans la nature disséminé en petite quantité dans le granit, en petits cristaux d'un gris de plomb avec l'éclat métallique, il ressemble au graphite et comme lui il laisse, sur le papier, une trace grise-verdâtre. Sa densité est de 4,138. Il constitue le minérai de molybdène. Il est fusible et n'est pas décomposé même à une haute température lorsqu'on le chauffe en vase clos. Si on le grille au contact de l'air, il se dégage de l'anhydride de bisulfuryle et il se produit de l'anhydride de molybdyle :

Digitized by Google

$$2\,S^2\begin{cases}Mo\\Mo\end{cases} + 7\,O,O = 4\,O,SO + 2\,O,Mo^2O^2$$

L'oxyde de nitryle l'attaque, il agit alors par l'oxygène qu'il met en liberté et qui transforme le soufre en oxyde de sulfuryle et le molybdène en anhydride de molybdyle insoluble.

L'oxyde de sulfuryle concentré et bouillant le décompose aussi, il se dégage de l'anhydride de bisulfuryle et il se forme un sel qui colore la liqueur en bleu.

Il se dissout complètement dans l'eau régale qui transforme le soufre en oxyde de sulfuryle et le molybdène en chlorure de molybdicum (Cl,Mo^2).

Il n'est attaqué que très-difficilement par une dissolution de potasse même bouillante; mais si on le calcine avec de la potasse il se produit un sulfure intermédiaire de sulfomolybdyle et de potassium soluble dans l'eau.

2°. — GROUPE TUNGSTIQUE.

§ 1478. On connaît un sulfure de tungstène biatomique, c'est :

L'anhydrosulfure de tungsticum $= S^2\begin{cases}Tg\\Tg\end{cases}$

Ce composé est composé de :

Soufre	25,81
Tungstène . . .	74.19
	100,00

soit 2 atomes de soufre pour 2 atomes de tungstène.

Il se forme lorsqu'on soumet le sulfure de sulfotungstyle à l'action de la chaleur rouge :

$$S,Tg^2S^2 + S,Tg^2S^2 = 2S^2\begin{cases}Tg\\Tg\end{cases} + S,S.$$

On peut encore le préparer en calcinant dans un creuset un mélange de 1 partie d'oxyde de tungstyle avec 6 parties du sulfure de mercuricum. On maintient le tout au rouge pendant environ une demi-heure ; il se produit une double décomposition, il se forme d'une part du sulfure de sulfotungstyle qui est dédoublé en soufre et sulfure de tungsticum, d'autre part de l'oxyde de mercuricum qui se dédouble en mercure et oxygène :

$$2\,O,Tg^2O^2 + 6S\begin{cases}Hg\\Hg\end{cases} = \frac{2S^2\begin{cases}Tg\\Tg\end{cases}}{S,S} + \frac{6\,Hg,Hg}{3O,O}$$

Enfin on l'obtient encore en faisant passer un courant de sulfure d'hy-

drogène sur de l'anhydride de tungstyle chauffé au rouge blanc dans un tube de porcelaine, il se produit de l'eau et du sulfure de sulfotungstyle qui est dédoublé par la chaleur en anhydrosulfure de tungsticum et soufre :

$$6\,S\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2\,O,Tg^2O^2 = 6\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} + \frac{2\,S^2\begin{cases}Tg\\Tg\end{cases}}{S,S}$$

L'anhydrosulfure de tungsticum est une poudre d'un noir-bleuâtre qui, par la compression, se transforme en une masse d'un gris d'acier, douée de l'éclat métallique.

3° — GROUPE VANADIQUE.

§ 1479. Le groupe vanadique renferme un sulfure biatomique :

L'ANHYDROSULFURE DE VANADICUM $= S^2\begin{cases}Vd\\Vd\end{cases}$

Synonymie. — Bisulfure dr vanadium, sulfide vanadeux. Il est composé de :

Soufre	31,85
Vanadium . . .	68,15
	100,00

c'est-à-dire de 2 atomes de soufre et 2 atomes de vanadium.

On l'obtient en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène sur de l'oxyde de vanadosum chauffé au rouge ; il se produit de l'anhydrosulfure de vanadicum, de l'eau et il se dégage de l'hydrogène :

$$2\,S\begin{cases}H\\H\end{cases} + O\begin{cases}Vd\\Vd\end{cases} = S^2\begin{cases}Vd\\Vd\end{cases} + \frac{O\begin{cases}H\\H\end{cases}}{H,H}$$

Il se présente alors sous la forme d'une poudre noire qui ne prend pas l'éclat métallique sous le brunissoir. Il n'est pas décomposé par la chaleur. On peut le preparer par voie humide, en traitant l'oxyde de vanadicum hydraté par un sulfure alcalin, il se produit un sulfure intermédiaire de vanadicum et du radical alcalin soluble dans l'eau. Si l'on verse un acide dans cette dissolution, il se produit un précipité noir de sulfure de vanadicum que l'on lave et que l'on déssèche. Ainsi préparé, il est soluble dans les alcalis et les sulfures alcalins en formant des sulfures intérmédiaires ($S^2\begin{cases}Vd\\V^2\end{cases}$). L'anhydrosulfure de vanadicum n'est pas attaqué par l'oxyde de sulfuryle et le chlorure d'hydrogène.

Digitized by Google

B. — SÉRIE PLATINIQUE.

§ 1480. Nous subdivisons la série platinique en 7 groupes :

1°. Le *groupe aurique.*
2°. Le *groupe platinique.*
3°. Le *groupe osmique.*
4°. Le *groupe rhodique.*
5°. Le *groupe palladique.*
6°. Le *groupe iridique.*
7°. Le *groupe ruthénique.*

Il n'y a de bien connu que le groupe platinique.

GROUPE PLATINIQUE.

§ 1481. Nous rangeons dans ce groupe un sulfure appelé par les chimistes *bisulfure de platine, sulfure platinique* et que nous nommons :

$$\textit{Anhydrosulfure de platinicum} \;=\; S^2\begin{cases}Pl\\Pl.\end{cases}$$

On le prépare en précipitant une dissolution de chlorure de platinicum ou de chlorure multiple de platinicum et de sodium par du sulfure d'hydrogène ou un sulfure alcalin :

$$Cl, Pl^2 \;+\; 2S\begin{cases}H\\H\end{cases} \;=\; S^2\begin{cases}Pl\\Pl\end{cases} \;+\; 2Cl,H$$

L'anhydrosulfure de platinicum devient noir par la dessication dans le vide. Lorsqu'on le déssèche à l'air il est décomposé en anhydrosulfure de platinosum et soufre qui est transformé en oxyde de sulfuryle par l'oxygène de l'air. Lorsqu'on le chauffe en vase clos, il se décompose aussi en soufre et anhydrosulfure de platinosum :

$$S^2\begin{cases}Pl\\Pl\end{cases} \;+\; S^2\begin{cases}Pl\\Pl\end{cases} \;=\; S,S \;+\; 2S\begin{cases}Pl\\Pl.\end{cases}$$

L'anhydrosulfure de platinicum se dissout, à l'aide de la chaleur, dans l'oxyde de nitryle concentré qui agit par l'oxygène qu'il met en liberté et le transforme en oxyde de sulfuryle et de platinicum :

$$S^2\begin{cases}Pl\\Pl\end{cases} \;+\; 4\,O,O \;=\; 2O^2\begin{cases}SO^2\\Pl\end{cases}$$

L'anhydrosulfure de platinicum est composé de :

Soufre	24,51
Platine	75,49
	100,00

soit 2 atomes de soufre pour 2 atomes de platine.

L'anhydrosulfure de platinicum se dissout dans les alcalis et les sels de carbonyle alcalins pour former des sels sulfurés solubles. Si l'on verse un oxyde négatif dans cette dissolution, l'anhydrosulfure de platinicum en est précipité.

III. — *DES SULFURES POSITIFS TRIATOMIQUES.*

§ 1482. Les sulfures positifs triatomiques dérivent de 3 molécules d'eau. en substituant à l'hydrogène un radical positif. On ne connait pas les dérivés primaires ou sulfures hydratés, les dérivés secondaires ou anhydrosulfures ont pour formule générale $S^3\begin{cases}M^2\\M^2\end{cases}$.

Les sulfures positifs triatomiques correspondent aux oxydes positifs riatomiques ; comme eux ils font la double décomposition avec les sulfu-es négatifs pour former des sels sulfurés, et en présence des sulfures ositifs puissants ils peuvent aussi jouer le rôle de sulfure negatif, ce qui es a fait nommer par Dumas *sulfures indifférents*. Nous les divisons en . séries correspondant aux séries d'oxydes positifs triatomiques :

A. — La *série aluminique*
B. — La *série ferrique*.
C. — La *série platinique*.

A. — SÉRIE ALUMINIQUE.

§ 1483. Nous subdivisons cettte série en 9 groupes correspondant aux groupes de la sério aluminique des oxydes positifs triatomiques :

1°. Le *groupe aluminique*.
2°. Le *groupe glucinique*.
3°. Le *groupe zirconique*.
4°. Le *groupe thorique*.
5°. Le *groupe yttrique*.
6°. Le *groupe lanthanique*.
7°. Le *groupe didymique*.
8°. Le *groupe erbique*.
9°. Le *groupe terbique*.

1°. — GROUPE ALUMINIQUE.

§ 1484. Le groupe aluminique renferme un sulfure d'une composition analogue à l'alumine, c'est :

$$L'anhydrosulfure\ d'aluminicum = S^3\begin{cases}Al^2\\Al^2.\end{cases}$$

§ 1485. *Synonymie.* — *Sulfure d'aluminium, sulfure aluminique.* On peut le préparer par voie directe en faisant passer de la vapeur de soufre sur de l'alumiuium rouge de feu. Alors les deux corps se combinent dans les proportions de :

Soufre	63,69
Aluminium. . .	36,31
	100,00

soit 3 atomes de soufre et 4 atomes d'aluminium.

On peut encore le préparer en faisant passer de la vapeur de soufre sur un mélange d'alumine et de charbon chauffé au rouge.

L'anhydrosulfure d'aluminicum est une masse noire d'un aspect métalloïde mais qui, par la compression, prend l'éclat métallique. Au contact de l'air humide il se décompose, il se forme de l'alumine et il se dégage du sulfure d'hydrogène. L'eau lui fait subir la même décomposition :

$$S^3\begin{cases}Al^2\\Al^2\end{cases} + 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} = O^3\begin{cases}Al^2\\Al^2\end{cases} + 3S\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

C'est pourquoi, lorsqu'on verse un sulfure alcalin dans un sel d'aluminicum, on obtient un précipité d'alumine et non de sulfure d'aluminicum.

2°. — GROUPE GLUCINIQUE.

§ 1486. Il contient un sulfure analogue :

$$L'anhydrosulfure\ de\ glucinicum = S^3\begin{cases}Gl^2\\Gl^2\end{cases}$$

Il se forme, lorsqu'on fait passer des vapeurs de soufre sur du glucinium chauffé au rouge, celui-ci devient incandescent. Les deux corps se combinent dans les proportions :

Soufre	77,49
Glucinium . . .	22,51
	100,00

ou 3 atomes de soufre et 4 atomes de glucinium.

Ce sulfure est gris. Il est un peu soluble dans l'eau et celle-ci ne le

décompose pas, aussi peut-on le préparer en versant un sulfure alcalin dans une dissolution d'un sel de glucinicum ; alors il se produit un précipité blanc-grisâtre.

Les oxydes négatifs le décomposent, il se forme un sel de glucinicum et il se dégage du sulfure d'hydrogène :

$$S^3\begin{cases}Gl^2\\Gl^2\end{cases} + 3\,O^2\begin{cases}SO^3\\H^2\end{cases} = O^6\begin{cases}(SO^2)^3\\2\,Gl^2\end{cases} + 3\,S\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Il se combine avec les sulfures négatifs pour former des sels sulfurés.

3°. — GROUPE ZIRCONIQUE.

§ 1487. Ce groupe renferme un sulfure :

$$\textit{Anhydrosulfure de zirconicum} = S^3\begin{cases}Zr^2\\Zr^2\end{cases}$$

Il est composé de :

Soufre	41,68
Zirconicum. . .	58,32
	100,00

ou 3 atomes de soufre et 4 atomes de zirconium.

On l'obtient en faisant passer des vapeurs de soufre sur du zirconium chauffé au rouge. C'est une poudre d'un brun-foncé qui n'est pas attaquable par l'oxyde de nitryle, l'oxyde de sulfuryle et le chlorure d'hydrogène; l'eau régale l'attaque très-lentement à l'aide de la chaleur. Lorsqu'on le fond avec de la potasse, on obtient un sulfure double de zirconicum et de potassium $S^3\begin{cases}Zr^2\\K^2\end{cases}$; mais une dissolution bouillante de potasse ne le dissout pas. Le fluorure d'hydrogène le dissout avec dégagement de sulfure d'hydrogène :

$$S^3\begin{cases}Zr^2\\Zr^2\end{cases} + 6\,Fl,H = 2\,Fl^3,Zr^2 + 3\,S\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

4°. — GROUPE THORIQUE.

ANHYDROSULFURE DE THORICUM $= S^3\begin{cases}Th^2\\Th^2\end{cases}$

§ 1488. Il renferme :

Soufre	28,74
Thorium . . .	71,26
	100,00

ou 3 atomes de soufre et 4 atomes de thorium.

Digitized by Google

On l'obtient en chauffant en vase clos du thorium avec du soufre ; le thorium brûle alors dans la vapeur de soufre. C'est une poudre jaune foncé, il se décompose lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il se produit de l'anhydride de thoricum et de l'anhydride de bisulfurylo :

$$2S^3\begin{cases}Th^2\\Th^2\end{cases} + 9O,O = 6O,SO + 2O^3\begin{cases}Th^2\\Th^2\end{cases}$$

L'oxyde de nitryle, l'oxyde de sulfuryle et le chlorure d'hydrogène l'attaquent à chaud avec dégagement de sulfure d'hydrogène; mais l'attaque ne dure qu'un instant puis elle cesse. L'eau régale le dissout complètement à chaud, elle agit par son oxygène et le transforme en oxyde de sulfuryle et de thoricum :

$$2S^3\begin{cases}Th^2\\Th^2\end{cases} + 12O,O = 2O^6\begin{cases}(SO^2)^3\\2Th^2\end{cases}$$

5°. — GROUPE YTTRIQUE.

ANHYDROSULFURE D'YTTRICUM $= S^3\begin{cases}Yt^2\\Yt^2\end{cases}$

Soufre	42,72
Yttrium. . . .	57,28
	100,00

ou 3 atomes de soufre et 4 atomes d'yttrium.

On l'obtient comme les précédents en chauffant l'yttrium dans la vapeur de soufre. C'est une substance pulvérulente, grise, insoluble dans l'eau qui ne la décompose pas. Il est décomposé par les oxydes négatifs et le chlorure d'hydrogène avec dégagement de sulfure d'hydrogène.

§ 1590. On n'a pas étudié les sulfures triatomiques qui appartiennent aux autres groupes de la série aluminique.

B. — SÉRIE FERRIQUE.

§ 1491. Nous subdivisons la série ferrique en 7 gronpes :

1°. Le *groupe ferrique*
2°. Le *groupe manganique.*
3°. Le *groupe cérique.*
4°. Le *groupe nickelique.*
5°. Le *groupe cobaltique.*
6°. Le *groupe chromique.*
7°. Le *groupe uranique.*

Les sulfures appartenant aux groupes manganique, nickelique et uranique ne sont pas encore connus.

Digitized by Google

GROUPE FERRIQUE.

§ 1492. Nous rangeons dans ce groupe le sulfure connu généralement sous les nomsde *sesquisulfure de fer. sulfure ferrique;* nous l'appelons :

$$\text{ANHYDROSULFURE DE FERRICUM} = S^3\begin{cases}Fe^2\\Fe^2\end{cases}$$

§ 1493. On le prépare en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène sur de l'anhydride de ferricum chauffé à 100°; il se produit de l'eau et de l'anhydrosulfure de ferricum :

$$O^3\begin{cases}Fe^2\\Fe^2\end{cases} + 3S\begin{cases}H\\H\end{cases} = 3O\begin{cases}H\\H\end{cases} + S^3\begin{cases}Fe^2\\Fe^2\end{cases}$$

On ne doit pas élever la température au-delà de 100° car le sulfure se décomposerait.

La quantité d'eau qui se produit est telle que l'oxygène de l'anhydride de ferricum est remplacé par une quantité équivalente de soufre, la composition de l'anhydrosulfure de ferricum est analogue à celle de l'anhydride do ferricum, c'est-à-dire qu'il renferme 3 atomes de soufre et 4 atomes de fer. Il est composé de :

Soufre	46,16
Fer	53,84
	100,00

On peut l'obtenir par voie humide en versant goutte à goutte une dissolution d'oxyde de sulfuryle et de ferricum dans un sulfure alcalin :

$$O^6\begin{cases}(SO^2)^3\\2\,Fe^2\end{cases} + 3S\begin{cases}K\\K\end{cases} = 3O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases} + S^3\begin{cases}Fe^2\\Fe^2\end{cases}$$

Si l'on faisait l'inverse, c'est-à-dire si l'on versait le sulfure alcalin dans le sel de ferricum, on obtiendrait de l'anhydrosulfure de ferrosum et un dépôt de soufre. Le sulfure préparé par voie humide est une poudre noire qui, par la dessication à l'air, se décompose.

L'anhydrosulfure de ferricum est gris-jaunâtre, il n'est pas attirable à l'aimant. La chaleur rouge le décompose en sulfure de fer magnétique (sulfure de ferricum et de ferrosum) et soufre :

$$7S^3\begin{cases}Fe^2\\Fe^2\end{cases} + 7S^3\begin{cases}Fe^2\\Fe^2\end{cases} = 8S^4\begin{cases}Fe^2\\5Fe\end{cases} + 5S,S$$

L'oxyde de sulfuryle et le chlorure d'hydrogène même étendus le dissolvent, il se dégage du sulfure d'hydrogène et il se forme un sel de fer-

Digitized by Google

rosum avec un dépôt de soufre. Pour expliquer cette réaction, nous disons qu'il se produit d'abord un sel de ferricum et du sulfure d'hydrogène :

$$S^3\begin{cases}Fe^2\\Fe^2\end{cases} + 3\,O^2\begin{cases}SO^2\\H^4\end{cases} = O^6\begin{cases}(SO^2)^3\\2\,Fe^2\end{cases} + 3\,S\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Mais le sel de ferricum est ramené, par le sulfure d'hydrogène, à l'état de sel de ferrosum avec dépôt de soufre, comme nous l'avons dit § 1262.

§ 1494. *Sulfure de ferricum et de ferrosum.* — L'anhydrosulfure de ferricum fait la double décomposition avec l'anhydrosulfure de ferrosum pour former un sulfure intermédiaire qui a pour formule $S^4\begin{cases}Fe^2\\5\,Fe\end{cases}$ et qui est connu sous le nom de *pyrite de fer magnétique*. On le trouve dans la nature, il constitue un minérai appelé *léberkise*. La léberkise cristallise en prisme hexaèdre, on la trouve le plus souvent en lamelles ou en masse compacte. Elle est d'un jaune bronzé, son caractère principal est d'être attirable à l'aimant Sa densité est de 4,6. Lorsqu'on la traite par les oxydes négatifs, elle laisse surnager du soufre et il se dégage du sulfure d'hydrogène. L'oxyde négatif agit alors sur le sulfure de ferrosum et le sulfure de ferricum séparément pour former un sel de ferrosum et un sel de ferricum :

$$2\,S^4\begin{cases}Fe^2\\5Fe\end{cases} + 8\,O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = \frac{5\,O^2\begin{cases}SO^2\\Fe^2\end{cases}}{8\,S\begin{cases}H\\H\end{cases}} + O^6\begin{cases}(SO^2)^3\\2\,Fe^2\end{cases}$$

C'est le sel de ferricum qui donne alors ce dépôt de soufre, comme nous l'avons dit plus haut.

On peut préparer la léberkise artificiellement par plusieurs procédés :

1° On chauffe à l'abri de l'air un mélange intime de soufre avec de l'anhydride de ferricum ou des battitures en poudre fine.

2°. On met au contact de l'air du fer chauffé au rouge blanc avec du soufre.

3°. On chauffe une barre de fer au rouge blanc et on l'introduit dans un creuset contenant du soufre. Le fer brûle et le sulfure de fer fondu se rend au fond du creuset.

4°. On chauffe de la limaille de fer au rouge vif dans un creuset, puis on y ajoute du soufre. Le sulfure ainsi obtenu sert à préparer le sulfure d'hydrogène dans les laboratoires, mais il faut toujours éviter que le fer ne s'y trouve en excès car alors l'oxyde de sulfuryle, agissant sur le fer libre, dégagerait de l'hydrogène en même temps que du sulfure d'hydrogène.

Digitized by Google

GROUPE CÉRIQUE.

§ 1495. On ne connait le sulfure de céricum $S^3\begin{cases}Ce^2\\Ce^2\end{cases}$ qu'én combinaison à l'état de sel sulfuré.

GROUPE COBALTIQUE.

§ 1496. Ce groupe renferme un sulfure :

$$\text{ANHYDROSULFURE DE COBALTICUM} = S^3\begin{cases}Co^2\\Co^2.\end{cases}$$

Ce composé est connu sous le nom de *sesquisulfure de cobalt.*

On le prépare en faisant passer un courant de sulfure d hydrogène sur de l'anhydride de cobalticum chauffé à une température de 250° à 300°. Le soufre et l'oxygène s'échangent en quantités équivalentes pour former de l'eau et de l'anhydrosulfure de cobalticum :

$$O^3\begin{cases}Co^2\\Co^2\end{cases} + 3S\begin{cases}H\\H\end{cases} = 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} + S^3\begin{cases}Co^2\\Co^2\end{cases}$$

Il est composé de :

Soufre	44,87
Cobalt	55,13
	100,00

ou 3 atomes de soufre pour 4 atomes de cobalt.

Il est gris foncé. On trouve ce composé daus la nature cristallisé en octaëdres d'un gris d'acier.

GROUPE CHROMIQUE.

§ 1497. Nous rangeons dans ce groupe le sulfure connu sous les noms de *sesquisulfure de chróme, sulfure chrómique*, nous l'appellons :

$$\text{ANHYDROSULFURE DE CHROMICUM} = S^3\begin{cases}Cr^2\\Cr^2.\end{cases}$$

Il est composé de :

Soufre	47,73
Chrôme. . . .	52,27
	100,00

ou 3 atomes de soufre et 4 atomes de chrôme.

On l'obtient pur en faisant passer des vapeurs de sulfure de sulfocarbonyle sur de l'anhydride de chromicum chauffé au rouge blanc dans un tube de porcelaine.

$$3S.CS + 2\,O^3\begin{cases}Cr^2\\Cr^2\end{cases} = 2S^3\begin{cases}Cr^2\\Cr^2\end{cases} + 3O,CO$$

Digitized by Google

On l'obtient encore :

1°. En chauffant ensemble du soufre et du chlorure de chromicum, mais celui-ci n'est pas décomposé complètement.

2°. En chauffant à l'abri de l'air un mélange d'oxyde de chromicum et de soufre.

3°. En fondant à une haute température l'anhydride de chromicum avec du sursulfure de potassium, puis en traitant par l'eau qui dissout le sulfure de potassium formé.

On ne peut pas préparer cet anhydrosulfure par voie humide, parce que le sulfure de chromicum fraichement précipité est décomposé par l'eau (§ 1369). Lorsqu'on verse un sulfure alcalin dans une solution d'un sel de chromicum, on obtient un précipité d'oxyde de chromicum et non de sulfure.

L'anhydrosulfure de chromicum est gris foncé, insoluble dans l'eau, terne mais il peut acquérir l'éclat métallique par le frottement. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air il est décomposé en anhydride de bisulfuryle qui se dégage et en anhydride de chromicum :

$$2S^3\begin{cases}Cr^2\\Cr^2\end{cases} + 9O,O = 6O,SO + 2O^3\begin{cases}Cr^2\\Cr^2\end{cases}$$

L'anhydrosulfure de chromicum est soluble dans l'oxyde de nitryle, il se produit de l'oxyde de nitryle et de chromicum et le soufre est transformé en oxyde de sulfuryle.

L'eau régale le dissout aussi, son chlore transforme le chrôme en chlorure de chromicum (Cl^3,Cr^2) et son oxygène transforme le soufre en oxyde de sulfuryle.

La potasse et le sulfure de potassium ne le dissolvent pas.

C. — SÉRIE PLATINIQUE.

§ 1498. Nous subdivisons la série platinique en 7 groupes :

1°. Le *groupe aurique*.
2°. Le *groupe platinique*.
3°. Le *groupe osmique*.
4°. Le *groupe iridique*.
5°. Le *groupe rhodique*.
6°. Le *groupe palladique*.
7°. Le *groupe ruthénique*.

Les sulfures triatomiques de cette série, correspondant aux oxydes triatomiques de la série platinique n'ont pas été étudiés.

Digitized by Google

III. — DES SULFURES INDIFFÉRENTS OU SURSULFURES.

§ 1499. Les sursulfures dérivent du type eau, en remplaçant l'hydrogène par le radical soufre et le radical hydrogène à la fois par deux radicaux différents. Leur formule générale est :

$$S \begin{cases} MS \\ M \end{cases}$$

Ils correspondent aux suroxydes ; mais on est loin de connaître tous les sursulfures correspondant à tous les suroxydes. Comme ces derniers, ils ne font la double décomposition ni avec les sulfures négatifs, ni avec les sulfures positifs, de là le nom de *sulfures indifférents* qu'on leur a donné.

Nous avons vu (§ 696) que l'oxygène, qui se trouve dans les suroxydes, n'est pas l'oxygène libre, mais de l'oxygène ozonisé, que nous représentons par le symbole Ox. Nous basant sur ce fait, nous avons considéré les suroxydes comme des oxydes ordinaires dans lesquels l'oxygène est remplacé par de l'oxygène ozonisé et nous les avons représentés par la formule générale :

$$Ox \begin{cases} M \\ M \end{cases}$$

Les sursulfures sont probablement formés d'une manière analogue ; et en effet on sait que le soufre présente plusieurs états allotropiques ayant chacun des propriétés particulières. Cependant l'étude des sursulfures n'a pas encore été assez approfondie pour pouvoir leur assigner une formule exacte, et en attendant nous leur conserverons la formule générale adoptée par Gerhardt pour les suroxydes, c'est-à-dire :

$$S \begin{cases} MS \\ M \end{cases}$$

Les mêmes motifs nous ont engagé à ranger, parmi ces composés, les polysulfures des métaux des deux premières séries dont la place, parmi les sulfures, n'est pas encore bien marquée. Ces polysulfures ont des compositions tellement exceptionnelles qu'ils pourraient bien être des mélanges plutôt que des combinaisons définies. Au reste, on ne connaît, jusqu'à présent, que des sursulfures formés par les métaux positifs des deux premières séries.

SÉRIE POTASSIQUE.

§ 1501. Nous subdivisons la série potassique en sept groupes :

1°. Le *groupe hydrique*.
2°. Le *groupe potassique*.
3°. Le *groupe sodique*.

4°. Le *groupe lithique.*
5°. Le *groupe ammonique.*
6°. Le *groupe rubidique.*
7°. Le *groupe cæsique.*

Les sursulfures des groupes lithique, rubidique et cæsique ne sont pas encore connus ; il est à supposer cependant qu'ils existent.

GROUPE HYDRIQUE.

§ 1502. Le groupe hydrique renferme un sursulfure correspondant au suroxyde d'hydrogène, c'est :

Le sursulfure d'hydrogène $= S\left\{\begin{matrix}HS \\ H\end{matrix}\right.$

Synonymie. — Bisulfure d'hydrogène, hypersulfure d'hydrogène.

SURSULFURE D'HYDROGÈNE.

§ 1503. On ne connait pas encore ce composé à l'état de pureté absolue, mais il possède une si grande analogie avec le suroxyde d'hydrogène, qu'on admet qu'il a une composition analogue et que sa formule est $S\left\{\begin{matrix}HS \\ H\end{matrix}\right.$.

Préparation. — On fait bouillir pendant une demi-heure dans un demi litre d'eau, 100 grammes de fleurs de soufre avec 100 grammes de chaux éteinte, il se produit du sulfure de calcium soluble qui colore la liqueur en rouge ; il se produit en outre de l'oxysulfure de sulfuryle et de calcium :

$$5S,S \;+\; 3O\left\{\begin{matrix}Ca \\ Ca\end{matrix}\right. \;=\; 2S\left\{\begin{matrix}CaS \\ Ca\end{matrix}\right. \;+\; \begin{matrix}O \\ S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO^2 \\ Ca^2\end{matrix}\right.$$

On filtre, on laisse refroidir la liqueur, puis on la verse dans un entonnoir A (fig. 26) rempli aux deux tiers de chlorure d'hydrogène concentré et fermé par un bouchon *a*. Il se précipite d'abord du soufre, puis il se forme des gouttes oléagineuses de sursulfure d'hydrogène qui tombent au fond de l'entonnoir. Lorsqu'il y en a suffisamment, on enlève le bouchon pour le faire écouler. On le lave ensuite à plusieurs reprises avec de l'eau froide :

$$S\left\{\begin{matrix}CaS \\ Ca\end{matrix}\right. \;+\; 2\,Cl,H \;=\; 2\,Cl,Ca \;+\; S\left\{\begin{matrix}HS \\ H\end{matrix}\right..$$

On ne doit pas faire l'inverse, c'est-à-dire verser le chlorure d'hydrogène dans la dissolution de sursulfure de calcium, parce que ce dernier décompose le sursulfure d'hydrogène, tandis que le chlorure d'hydrogène ne l'altère aucunement.

Digitized by Google

§ 1504. *Propriétés.* — Le sursulfure d'hydrogène ressemble beaucoup par ses propriétés au suroxyde d'hydrogène. C'est un liquide oléagineux, incolore, mais souvent un peu jaunâtre, d'une odeur fétide ; sa densité est de 1,769. Il est très-peu stable, il se décompose peu à peu à la température ordinaire en soufre et sulfure d'hydrogène :

$$S\begin{cases}HS\\H\end{cases} + S\begin{cases}HS\\H\end{cases} = S,S + 2S\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Si on le chauffe il détonne. On ne peut le conserver même dans des tubes fermés à la lampe, alors, après un certain temps, il s'en sépare du soufre et le sulfure d'hydrogène, se trouvant emprisonné, se liquéfie par la pression, c'est là un moyen de préparer le sulfure d hydrogène liquide. Si l'on brise le tube, le sulfure d'hydrogène se volatilise aussitôt avec détonation.

Le sursulfure d hydrogène, comme le suroxyde d'hydrogène, peut se conserver pendant longtemps dans une liqueur acide. tandis qu'il se décompose immédiatement dans une liqueur alcaline. Il est décomposé peu à peu par l'eau, l'alcool et l'éther, ce dernier le dissout et dépose par l'évaporation des cristaux de soufre. Lorsque la liqueur est acide on peut la faire bouillir assez longtemps avant que tout le sursulfure d'hydrogène soit détruit.

Comme le suroxyde d'hydrogène, le sursulfure d'hydrogène blanchit la peau et les matières organiques et produit des picotements sur la langue.

Le sursulfure d'hydrogène s'enflamme lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il se produit de l'anhydride de bisulfuryle et de l'eau :

$$2S\begin{cases}HS\\H\end{cases} + 5O,O = 4O,SO + 2O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Il est décomposé par le contact d'un grand nombre de corps sans que ceux-ci soient nullement altérés ; ainsi le charbon très-divisé, le platine, l'or, l'iridium, le manganyle, les alcalis le dédoublent en soufre et sulfure d'hydrogène. Si l'on en verse quelques gouttes sur les oxydes d'argent et d'or, ceux-ci sont décomposés immédiatement avec détonation.

GROUPE POTASSIQUE.

§ 1505. Le groupe potassique renferme plusieurs sursulfures, on en connaît quatre dont un seul correspond par sa composition à la formule générale des sursulfures ; c'est :

Le *sursulfure de potassium* $= S\begin{cases}KS\\K\end{cases}$.



Les autres sont :

Le *trisulfure de potassium* $= S\left\{\begin{matrix} KS \\ KS \end{matrix}\right.$

Le *quadrisulfure de potassium* $= S\left\{\begin{matrix} KS^2 \\ KS \end{matrix}\right.$

Le *pentasulfure de potassium* $= S\left\{\begin{matrix} KS^2 \\ KS^2 \end{matrix}\right.$

SURSULFURE DE POTASSIUM $= S\left\{\begin{matrix} KS \\ K \end{matrix}\right.$

§ 1506. C'est le bisulfure des chimistes.

Pour le préparer on abandonne au contact de l'air une dissolution alcoolique de sulfure de potassium hydraté, jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler, ensuite on l'évapore à sec dans le vide. Dans cette réaction, il se produit, comme nous l'avons vu § 1380, du sulfure de potassium et du sulfure d'hydrogène, celui-ci est décomposé par l'air et il se produit du soufre qui se dissout dans le sulfure non altéré et le transforme en sursulfure. Si l'on employait une dissolution aqueuse au lieu d'une dissolution alcoolique, on ne serait pas averti du moment où commence la transformation du sulfure de potassium en sel d'oxysulfure de sulfuryle et en sel de carbonyle, parce que l'oxysulfure de sulfuryle et de potassium ainsi que l'oxyde de carbonyle et de potassium sont insolubles dans l'alcool et très-solubles dans l'eau. Ce composé renferme :

Soufre	45,09
Potassium . . .	54.91
	100,00

ou 2 atomes de chacun de ces deux corps.

TRISULFURE DE POTASSIUM $= S\left\{\begin{matrix} KS \\ KS \end{matrix}\right.$

§ 1507. Il est composé de :

Soufre	44,80
Potassium . . .	55,20
	100,00

ou 3 atomes de soufre et 2 atomes de potassium.

Il se forme, lorsqu'on fond 100 parties d'oxyde de carbonyle et de potassium avec 58,22 parties de soufre et en maintenant la masse en fusion au rouge obscur jusqu'à ce que tout dégagement de gaz anhydride de carbonyle ait cessé. Mais alors il n'est pas pur, il renferme toujours un peu d'oxyde de sulfuryle et de potassium.

Digitized by Google

$$4\,O^2\begin{cases}CO\\K^2\end{cases} + 5S,S = \frac{O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases}}{2\,O,CO} + \frac{3S\begin{cases}KS\\KS\end{cases}}{2O,CO}$$

Pour l'avoir pur, on fait passer des vapeurs de sulfure de sulfocarbonyle sur de l'oxyde de carbonyle et de potassium chauffé au rouge, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'anhydride de carbonyle.

Le trisulfure de potassium est noir lorsqu'il est en fusion, mais par le refroidissement il prend une teinte brunâtre.

QUADRISULFURE DE POTASSIUM $= S\begin{cases}KS^2\\KS\end{cases}$

§ 1508. Il renferme :

Soufre	62,16
Potassium . . .	37,84
	100,00

ou 4 atomes de soufre pour 2 de potassium.

On l'obtient pur en faisant passer des vapeurs de sulfure de sulfocarbonyle sur de l'oxyde de sulfuryle et de potassium chauffé au rouge, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'anhydride de carbonyle.

On peut encore le préparer, en faisant passer du sulfure d'hydrogène sur du foie de soufre chauffé au rouge.

Ce sulfure ressemble au pentasulfure par ses propriétés physiques et chimiques.

PENTASULFURE DE POTASSIUM $= S\begin{cases}KS^2\\KS^2\end{cases}$

§ 1409. Il contient :

Soufre	67,25
Potassium . . .	32,75
	100,00

soit 5 atomes de soufre pour 2 atomes de potassium.

§ 1510. *Préparation.* — On le prépare en fondant de l'oxyde de carbonyle et de potassium avec du soufre et en maintenant la température assez élevée pour chasser l'excès de soufre. Ainsi préparé il n'est pas pur, si la chaleur a été assez forte il est mélangé d'oxyde de sulfuryle et de potassium comme nous l'avons vu plus haut (§ 1507) ; si, au contraire la température a été trop faible il contient de l'oxysulfure de sulfuryle et de potassium et du soufre non volatilisé. On l'appelle alors communément *foie de soufre.*

Ponr l'obtenir pur, il faut fondre ensemble du sulfure de potassium $S\begin{cases}K\\K\end{cases}$

Digitized by Google

et du soufre, à une chaleur assez forte pour volatiliser le soufre mis en excès.

Le pentasulfure de potassium est brun, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est très-déliquescent, et au contact de l'air il est décomposé de la même manière que le sulfure de potassium, (§ 1380), c'est à dire qu'il se forme un sel d'oxysulfure de sulfuryle mais avec un dépôt de soufre.

Il est décomposé par un grand nombre de métaux à une température assez élevée, ceux-ci lui enlèvent son excès de soufre pour former des sulfures dont quelques-uns restent combinés au sulfure de potassium.

Lorsqu'on traite le pentasulfure de potassium par un oxyde négatif ou du chlorure d'hydrogène, il est décomposé, il se forme un sel oxygéné ou un chlorure, il se dégage du sulfure d'hydrogène et il se dépose du soufre:

$$2\,S\begin{cases}KS^2\\KS^2\end{cases} + 4\,Cl,H = 4\,Cl,K + \frac{2\,S\begin{cases}H\\H\end{cases}}{4\,S,S}$$

Si, au contraire, on verse le pentasulfure de potassium dans l'oxyde ou le chlorure, il se produit du sursulfure d'hydrogène, lequel dans le cas précédent, est décomposé par le pentasulfure de potassium :

$$2\,S\begin{cases}KS^2\\KS^2\end{cases} + 4\,Cl,H = 4\,Cl,K + \frac{2\,S\begin{cases}HS\\H\end{cases}}{3\,S,S}$$

Lorsqu'on fond un mélange intime de deux parties d'oxyde de sulfuryle et de potassium avec 1 partie de noir de fumée, on obtient une matière très-divisée qui s'enflamme spontanément au contact de l'air et à laquelle on a donné le nom de *pyrophore*. Ce corps est un mélange intime de pentasulfure de potassium, de potasse anhydre et de charbon ; sa combustibilité est due à la chaleur développée par l'oxydation à l'air du sulfure et à l'hydratation de la potasse ; chaleur assez forte pour enflammer le charbon et le convertir en anhydride de carbonyle.

GROUPE SODIQUE.

§ 1511. Le groupe sodique renferme quatre sulfures indifférents analogues à ceux du groupe potassique, ils se préparent de la même manière et ils ont les mêmes propriétés. Leurs formules sont :

$$S\begin{cases}NaS\\Na\end{cases};\quad S\begin{cases}NaS\\NaS\end{cases};\quad S\begin{cases}NaS^2\\NaS\end{cases};\quad S\begin{cases}NaS^2\\NaS^2\end{cases}.$$

GROUPE AMMONIQUE.

§ 1512. Le groupe ammonique renferme quatre sursulfures dont trois

ont une composition analogue à ceux des groupes précédents et un autre qui renferme plus de soufre ; ce sont :

Le *sursulfure d'ammonium* $= S\begin{cases} AzH^4S \\ AzH^4 \end{cases}$

Le *quadrisulfure d'ammonium* $= S\begin{cases} AzH^4S^2 \\ AzH^4S \end{cases}$

Le *pentasulfure d'ammonium* $= S\begin{cases} AzH^4S^2 \\ AzH^4S^2 \end{cases}$

L'*heptasulfure d'ammonium* $= S\begin{cases} AzH^4S^4 \\ AzH^4S^3 \end{cases}$

SURSULFURE D'AMMONIUM $= S\begin{cases} AzH^4S \\ AzH^4 \end{cases}$

§ 1573. On l'obtient en faisant passer des vapeurs de soufre et de chlorure d'ammonium dans un tube de porcelaine chauffé au rouge et communiquant avec un récipient plongé dans un mélange réfrigérent où le sursulfure d'ammonium va se condenser en gros cristaux jaunes, très-déliquescents, ils attirent l'humidité pour se transformer en un liquide jaune. Il se produit, dans cette réaction, du sursulfure d'ammonium et du chlorure de soufre :

$$4\,Cl,AzH^4 + 3\,S,S = 2\,S\begin{cases} AzH^4S \\ AzH^4 \end{cases} + 2\,Cl^2,S$$

Si l'on distille un mélange de chaux vive en poudre fine, de soufre et de chlorure d'ammonium, on obtient dans le récipient un liquide jaune, oléagineux, très-volatil, d'une odeur fétide, qui répand à l'air des fumées blanches qui sont de l'oxysulfure de sulfuryle et d'ammonium. Ce liquide est appelé *liqueur fumante de Boyle*. C'est un mélange de sursulfure et d'autres sulfures renfermant plus de soufre. Les réactions qui se passent sont simples. La chaux et le chlorure d'ammonium réagissent d'abord l'un sur l'autre pour former du gaz ammoniaque. Ce dernier est ensuite décomposé par le soufre, il se produit differents sulfures d'ammonium et il se dégage de l'azote.

QUADRISULFURE D'AMMONIUM $= S\begin{cases} AzH^4S^2 \\ AzH^4S \end{cases}$

§ 1514. On obtient ce composé, d'après M. Fritzsche, en cristaux translucides, solubles dans l'alcool, en faisant passer alternativement de l'ammoniaque el du sulfure d hydrogène dans l'eau-mère du pentasulfure d'ammonium.

PENTASULFURE D'AMMONIUM $= S\begin{cases} AzH^4S^2 \\ AzH^4S^2 \end{cases}$

§ 1515. M. Fritzsche a obtenu ce composé en mettant du soufre dans

Digitized by Google

de l'eau et en y faisant passer alternativement un courant de gaz ammoniaque et de gaz sulfure d'hydrogène, jusqu'à ce que la liqueur soit assez concentrée pour déposer des cristaux de pentasulfure que l'on purifie en les dissolvant dans l'eau chaude, puis en faisant cristalliser par refroidissement :

$$2\,S\begin{cases}AzH^4\\H\end{cases} + 2\,S,S = S\begin{cases}AzH^4S^2\\AzH^4S^2\end{cases} + S\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Ce sulfure est soluble dans l'eau et sa dissolution s'altère à l'air comme celle des autres sulfures.

HEPTASULFURE D'AMMONIUM $= S\begin{cases}AzH^4S^4\\AzH^4S^3\end{cases}$

§ 1516. On le prépare, d'après M. Fritzsche, en dissolvant le pentasulfure dans son eau-mère et laissant refroidir la liqueur chaude sous une cloche fermée. L'heptasulfure se dépose en cristaux rouges, moins solubles que ceux du pentasulfure, moins altérables à l'air.

B. — SÉRIE BARYTIQUE.

§ 1517. Nous subdivisons la série barytique en trois groupes :

1°. — Le *groupe barytique*

2°. — Le *groupe strontique*.

3°. — Le *groupe calcique*.

1°. — GROUPE BARITIQUE

§ 1518. On ne connait jusqu'aujourd'hui qu'un sursulfure de baryum correspondant au pentasulfure de potassium, c'est :

Le *pentasulfure de baryum* $= S\begin{cases}BaS^2\\BaS^2\end{cases}$

Il contient.:

Soufre. . . .	53,87
Baryum . . .	46,13
	100,00

ou 5 atomes de soufre pour 2 atomes de baryum.

On l'obtient en faisant bouillir le sulfure de baryum avec du soufre. C'est une substance amorphe, jaunâtre, insoluble dans l'eau et l'alcool.

2. — GROUPE STRONTIQUE.

§ 1519. Lorsqu'on fait bouillir de l'oxyde de strontium hydraté avec du soufre, il se dépose par le refroidissement, des cristaux jaunes de

Digitized by Google

sursulfure de strontium $S\left\{\begin{matrix}SrS\\Sr\end{matrix}\right.$; la liqueur jaune renferme du *penta-sulfure de strontium* $S\left\{\begin{matrix}SrS^2\\SrS^2\end{matrix}\right.$.

3°. — GROUPE CALCIQUE.

§ 1520. On connaît deux sursulfures de calcium :

Le *sursulfure de calcium* $= S\left\{\begin{matrix}CaS\\Ca\end{matrix}\right.$

Le *pentasulfure de calcium* $= S\left\{\begin{matrix}CaS^2\\CaS^2\end{matrix}\right.$

SURSULFURE DE CALCIUM $= S\left\{\begin{matrix}CaS\\Ca\end{matrix}\right.$

§ 1521. D'après M. Herschel, on prépare ce composé en faisant bouillir de la chaux hydratée avec du soufre dans de l'eau; si on laisse refroidir la liqueur avant qu'elle ne soit saturée de soufre, il se dépose des cristaux jaunes de sursulfure de calcium qui contiennent :

Soufre	61,54
Calcium. . . .	38,46
	100,00

ou 2 atomes de soufre et 2 atomes de calcium.

Ils renferment 33 pour cent d'eau de cristallisation qu'on peut leur enlever en les chauffant modérément dans le vide; alors le sursulfure reste sous forme d'une poudre blanche. Les cristaux sont solubles dans 400 parties d'eau, mais l'eau bouillante en dissout une plus grande quantité.

PENTASULFURE DE CALCIUM $= S\left\{\begin{matrix}CaS^2\\CaS^2\end{matrix}\right.$

§ 1522. On l'obtient en faisant bouillir, jusqu'à saturation complète, de la chaux ou du sulfure de calcium avec du soufre dans de l'eau. Si l'on emploie la chaux, la liqueur renferme toujours du sursulfure et de l'oxysulfure de sulfuryle et de baryum. Le pentasulfure est soluble dans l'eau et l'alcool : dans le vide il se dessèche en une masse jaune. Lorsqu'on le chauffe en vase clos, il abandonne du soufre et il se transforme en sulfure de calcium. Il est composé de :

Soufre	80,00
Calcium . . .	20,00
	100,00

soit 5 atomes de soufre et 2 atomes de calcium.


Digitized by Google

IV. — DES SULFURES INTERMÉDIAIRES OU SELS SULFURÉS.

§ 1523. Les sels sulfurés dérivent du type eau en remplaçant le radical oxygène par le radical soufre, et le radical hydrogène à la fois par un radical de sulfure négatif et un radical de sulfure positif.

Ils sont donc formés par la double décomposition d'un sulfure négati avec un sulfure positif. Les degrés de sulfuration dont la composition correspond à celle des acides, se combinent avec les sulfures électro-positifs dans des proportions telles que si le soufre était remplacé par un nombre d'atomes égal d'oxygène, on obtiendrait un sel oxygéné correspondant. Ainsi, l'oxyde d'arsényle se combine aux oxydes positifs pour former des sels oxygénés qui ont pour formule $O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\M^3\end{matrix}\right.$; de même le sulfure de sulfarsényle se combine aux sulfures positifs pour former des sels sulfurés dont la formule est représentée par :

$$S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\M^3\end{matrix}\right.$$

De même que les oxydes positifs se combinent quelquefois entr'eux, de même aussi certains sulfures positifs se combinent les uns avec les autres. Nous citerons la chalkopyrite ou combinaison naturelle de sulfure de ferrosum et de sulfure de cuprosum $(S\left\{\begin{matrix}Cu^2\\Fe\end{matrix}\right.)$.

Les acides puissants décomposent les sels sulfurés, il se dégage du sulfure d'hydrogène, le sulfure négatif se sépare le plus souvent :

$$2\,S^3\left\{\begin{matrix}SbS\\K^3\end{matrix}\right. + 6\,Cl,H = 6\,Cl,K + \frac{S^3\left\{\begin{matrix}SbS\\SbS\end{matrix}\right.}{3\,S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}$$

$$2S^3\left\{\begin{matrix}SbS\\K^3\end{matrix}\right. + 3\,O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. = 3\,O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right. + \frac{S^3\left\{\begin{matrix}SbS\\SbS\end{matrix}\right.}{3S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}$$

§ 1524. *Préparation.* — On prépare les sels sulfurés par plusieurs procédés :

1°. En dissolvant à saturation un sulfure négatif dans une dissolution d'anhydrosulfure de potassium ou de sodium, on obtient un sel sulfuré soluble qui peut servir à en préparer d'autres par double décomposition.

2°. En mêlant le sulfure négatif avec une dissolution de sulfure de potassium hydraté :

Digitized by Google

$$6\,S\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. + S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\AsS\end{matrix}\right. = 2S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\K^3\end{matrix}\right. + 3\,S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

3°. En mêlant un sel oxygéné avec du sulfure d'ammonium et chassant, par la distillation, l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium en excès.

4°. En dissolvant un sulfure négatif dans de la potasse caustique :

$$S^3\left\{\begin{matrix}As\\As\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. = S^3\left\{\begin{matrix}As\\K^3\end{matrix}\right. + O^3\left\{\begin{matrix}As\\K^3\end{matrix}\right.$$

Sel sulfuré. Sel oxygéné.

5° En mêlant du sulfure de potassium avec un acide métallique :

$$6\,S\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. + O^3\left\{\begin{matrix}As\\As\end{matrix}\right. = \frac{S^3\left\{\begin{matrix}As\\K^3\end{matrix}\right.}{3\,S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.} + O^3\left\{\begin{matrix}As\\K^3\end{matrix}\right.$$

6°. En mélangeant un sulfure négatif avec un sel de carbonyle alcalin :

$$S^3\left\{\begin{matrix}As\\As\end{matrix}\right. + 3O^2\left\{\begin{matrix}CO\\K^2\end{matrix}\right. = S^3\left\{\begin{matrix}As\\K^3\end{matrix}\right. + \frac{O^3\left\{\begin{matrix}As\\K^3\end{matrix}\right.}{3\,O,CO}$$

Nous étudierons les sels sulfurés d'après le genre de sulfures négatifs qu'ils contiennent. Les mieux connus sont : les sels de sulfocarbonyle, de sulfomolybdyle, de sulfotungstyle, de sulfovanadyle, de sulfostannyle, de sulfophosphoryle, de phosphoricum, de sulfarsényle, d'arsénicum, de sulfantimonyle et d'antimonicum.

§ 1525. Nous les diviserons en 3 grandes classes d'après l'atomicité du radical négatif qu'ils contiennent :

1°. Les *sels sulfurés dont le radical négatif est monatomique.*

2°. Les *sels sulfurés dont le radical négatif est biatomique.*

3°. Les *sels sulfurés dont le radical négatif est triatomique.*

Chacune des ces classes sera divisée en séries et chaque série en groupes. Toutes ces subdivisions correspondent à la classification des sels oxygénés (§ 737), de façon qu'en remplaçant le soufre du sel sulfuré par un nombre égal d'atomes d'oxygène, on obtient le sel oxygéné correspondant.

I. — *DES SELS SULFURÉS DONT LE RADICAL NÉGATIF EST MONATOMIQUE.*

Ce genre de sels est inconnu jusqu'aujourd'

Digitized by Google

II. — *DES SELS SULFURÉS DONT LE RADICAL NÉGATIF EST BIATOMIQUE.*

§ 1526. Ces sels dérivent de deux molécules d'eau en remplaçant l'hydrogène à la fois par un radical négatif et par un radical positif, et en substituant le radical soufre au radical oxygène. Ils sont formés par la double décomposition d'un sulfure positif avec un sulfure négatif bibasique. Nous les subdiviserons donc comme les sulfures négatifs bibasiques en 3 séries :

A. — La *série carbonique*
B. — La *série chromique*.
C. — La *série stannique*.

A. — SÉRIE CARBONIQUE.

§ 1527. Elle ne comprend qu'un seul groupe, le *groupe carbonique.*

GROUPE CARBONIQUE.

§ 1528. Le groupe carbonique ne comprend qu'un seul genre de sels sulfurés ce sont :

Les *sels de sulfocarbonyle*.

SELS DE SULFOCARBONYLE.

§ 1529. Les sels de sulfocarbonyle dérivent de 2 molécules d'eau, en remplaçant l'oxygène par le radical soufre, et l'hydrogène à la fois par le radical sulfocarbonyle (CS) et un radical positif. Les sels de sulfocarbonyle neutres ont pour formules :

$$S^2\begin{cases}CS\\M^2\end{cases} \text{ou } S^6\begin{cases}(CS)^3\\2M^2\end{cases} \text{ ou } S^2\begin{cases}CS\\M.\end{cases}$$

Synonymie. — Sulfocarbonates.

§ 1530. *Préparation.* — On prépare les sels de sulfocarbonyle alcalins et alcalino-terreux, en faisant digérer à une température de 30° dans un vase fermé, un mélange de sulfure de sulfocarbonyle, d'eau et de sulfure positif. La réaction exige plusieurs jours pour être complète.

Les autres s'obtiennent par double décomposition.

§ 1531. *Propriétés.* — Les sels de sulfocarbonyle alcalins ont une couleur d'un jaune-orangé foncé, il ont une saveur hépatique. Les sels de sulfocarbonyle des métaux des deux premières séries sont solubles dans l'eau ; les autres sont insolubles. Ces sels sont tous décomposés par la chaleur, en sulfure de sulfocarbonyle et en sulfure positif, et si ce der-

Digitized by Google

nier peut passer à un degré supérieur de sulfuration il le fera aux dépens du sulfure de sulfocarbonyle.

Les sels de sulfocarbonyle en solution concentrée et secs peuvent se conserver longtemps sans altération au contact de l'air. Ceux, dont le radical de base peut prendre un équivalent plus fort en hydrogène (sels de ferrosum), absorbent de l'oxygène pendant la dessication ; il se produit un oxyde hydraté à un plus haut degré d'oxydation (oxyde de ferricum), et un sel de sulfocarbonyle à un plus haut degré de sulfuration :

$$12\,S^2\begin{cases}CS\\Fe^2\end{cases} + \frac{3\,O.O}{6\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}} = 4\,O^3\begin{cases}Fe^2\\H^3\end{cases} + 4\,S^6\begin{cases}(CS)^3\\2\,Fe^2\end{cases}$$

L'air décompose rapidement les sels de sulfocarbonyle en solution étendue ; il suffit de les faire bouillir, même à l'abri de l'air, pour qu'il se forme un sel de carbonyle, tandis qu'il se dégage du sulfure d'hydrogène produit aux dépens de l'eau qui se décompose :

$$S^2\begin{cases}CS\\M^2\end{cases} + 3O\begin{cases}H\\H\end{cases} = O^2\begin{cases}CO\\M^2\end{cases} + 3S\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Les oxydes positifs faibles décomposent ces sels, de telle manière que le radical plus faible se transforme en un sel de sulfocarbonyle, tandis que le radical plus fort s'oxyde aux dépens de l'autre.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE SULFOCARBONYLE.

§ 1532. *Sulfure de sulfocarbonyle et de potassium.* — Ce sel a pour formule $S^2\begin{cases}CS\\K^2\end{cases}$. On obtient ce sel en versant un excès de sulfure de sulfocarbonyle dans une dissolution alcoolique de sulfure de potassium La liqueur se divise en trois couches, la couche supérieure renferme du sulfure de potassium, du soufre et du sulfure de sulfocarbonyle, le seconde contient le sulfure de sulfocarbonyle en excès, dans la couche inférieure se trouve le sel de sulfocarbonyle. On décante les deux couches supérieures et par l'évaporation de la couche inférieure, on obtient le sulfure de sulfocarbonyle et de potassium en cristaux jaunes, très-déliquescents. Il est très peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'eau et sa dissolution est jaune-rougeâtre. A une température de 80° environ, ce sel perd son eau de cristallisation et fonce de couleur, il se fond à la chaleur rouge sombre et devient brun foncé.

§ 1533. *Sulfure de sulfocarbonyle et de sodium.* Sa formule est $S^2\begin{cases}CS\\Na^2\end{cases}$.

On le prépare comme le précédent, il est jaune, déliquescent, il est soluble dans l'alcool.

Digitized by Google

§ 1534. *Sulfure de sulfocarbonyle et de lithium* $=S^2\begin{cases}CS\\Li^2\end{cases}$.

Il est très-peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool. On le prépare de la même manière.

§ 1535. *Sulfure de sulfocarbonyle et d'ammonium* $=S^2\begin{cases}CS\\2\,AzH^4\end{cases}$.

D'après Zelse, on le prépare en remplissant un flacon avec un mélange de 1 volume de sulfure de sulfocarbonyle et 10 volumes d'alcool absolu saturé de gaz ammoniaque. On bouche le flacon et quand la liqueur est devenue d'un brun-jaunâtre, on le place dans de la glace ; au bout d'une heure le sel se dépose en poudre jaune. On filtre à travers un linge, on lave le sel avec de l'alcool on le comprime entre du papier buvard, puis on le conserve dans un flacon bien rempli et bien bouché. Ce sel est très-déliquescent, il se volatilise même à la température ordinaire. Sa dissolution est rouge, mais au fur et à mesure qu'on y ajoute de l'eau elle devient brune puis jaune. Sa dissolution se décompose à l'air et dépose une poudre grise. Ce sel peut être distillé sans altération.

§ 1536. *Sulfure de sulfocarbonyle et de baryum* $=S^2\begin{cases}CS\\Ba^2\end{cases}$.

On l'obtient en traitant le sulfure de baryum par le sulfure de sulfocarbonyle. Il est amorphe, jaune, très peu soluble dans l'eau et la dissolution est jaune orangé. Si on humecte ce sel avec de l'eau, il devient rouge, mais cette coloration disparait par la dessication, et prend une teinte jaune pâle.

§ 1537. *Sulfure de sulfocarbonyle et de strontium.* $=$ $S^2\begin{cases}CS\\Sr^2\end{cases}$.

Il ressemble au précédent, il est d'un jaune citron, plus soluble que le sel de baryum. Comme lui il devient rouge-brun lorsqu'on l'humecte avec de l'eau et il redevient d'un jaune pale.

§ 1538. *Sulfure de sulfocarbonyle et de calcium* $=S^2\begin{cases}CS\\Ca^2\end{cases}$.

Pour le préparer, on traite le sulfure de calcium, en dissolution dans un peu d'eau, par le sulfure de sulfocarbonyle en excès, on laisse digérer le mélange à une température de 30° dans un flacon bien rempli, jusqu'à dissolution complète du sulfure de calcium. On obtient une dissolution rouge foncé qui, évaporée dans le vide, donne des cristaux d'un brun jaunâtre qui deviennent d'un jaune clair par la dessication. Si on redissout ce sel dans l'eau, il laisse déposer un sel basique. Le sel neutre est soluble dans l'alcool, l'ébullition le décompose et il se précipite de l'oxyde de carbonyle et de calcium.

§ 1589. *Sulfure de sulfocarbonyle et de magnésium* $=S^2\begin{cases}CS\\Mg^2\end{cases}$.

On l'obtient en précipitant le sulfure de sulfocarbonyle et de baryum, par de l'oxyde de sulfuryle et de magnésium, on filtre et on évapore la li-

queur dans le vide. Ce sel est amorphe, jaune pâle. L'eau le dissout en partie en prenant une teinte jaune, l'autre partie se décompose en sel basique qui se précipite et que l'eau bouillante dissout, mais alors une partie du sel est transformée en sel de carbonyle.

§ 1540. *Sulfure de sulfocarbonyle et de manganosum* = $S^2\begin{cases}CS\\Mn^2\end{cases}$.

Ce sel est soluble dans l'eau et la dissolution est brune, mais elle laisse déposer le sel en une poudre jaune orangé qu'on peut redissoudre dans l'eau pure et alors cette dissolution est jaune, par évaporation et dessication elle donne une masse d'un jaune foncé qui se décompose par la chaleur en donnant du soufre, de l'anhydride de carbonyle et de l'oxysulfure de manganosum. On prépare ce sel par voie directe.

§ 1541. *Sulfure de sulfocarbonyle et de ferrosum* = $S^2\begin{cases}CS\\Fe^2\end{cases}$.

On l'obtient en traitant un sel de ferrosum par un sel de sulfocarbonyle alcalin. La liqueur prend une couleur rouge qui se fonce de plus en plus et à la fin elle paraît noire.

§ 1542. *Sulfure de sulfocarbonyle et de ferricum* = $S^6\begin{cases}(CS)^3\\2\ Fe^2\end{cases}$.

On le prépare en versant un sel de sulfocarbonyle alcalin dans un sel de ferricum, le sel se précipite sous forme d'une poudre d'un brun foncé, insoluble dans l'eau, qui se décompose par la chaleur en sulfure de ferrosum et sulfure de sulfocarbonyle.

§ 1543. *Sulfure de sulfocarbonylo et de chromicum* = $S^6\begin{cases}(CS)^3\\2\ Cr^2\end{cases}$.

On l'obtient, comme le precédent, le précipité est gris-verdâtre, il est décomposé par la chaleur en sulfure de sulfocarbonyle et sulfure de sulfochromyle lequel, par l'action de l'air, se transformo en anhydrido de chromicum.

§ 1544. *Sulfure de sulfocarbonyle et de cobaltosum* = $S^2\begin{cases}CS\\Co^2\end{cases}$

On l'obtient comme le sel de ferrosum, il est soluble et sa dissolution est d'un vert foncé, et apres quelque temps elle dépose une matière noire, la liqueur est devenue alors brune et limpide.

§ 1545. *Sulfure de sulfocarbonyle et de nickelosum* = $S^2\begin{cases}CS\\Ni^2\end{cases}$.

On le prépare de la même manière, sa dissolution est d'un brun trés-foncé; apres quelque temps elle dépose une poudre noire et la liqueur est devenue transparente et d'un jaune foncé.

§ 1546. *Sulfure de sulfocarbonyle et de zinc* = $S^2\begin{cases}CS\\Zn^2\end{cases}$.

Quand on traite un sel de zinc par un sel de sulfocarbonyle alcalin, on obtient un précipité blanc-jaunâtre qui, par la dessication, fonce un peu en couleur.

Digitized by Google

Le sel correspondant de cadmium $S^2\left\{\begin{matrix}CS\\Cd^2\end{matrix}\right.$ est jaune et soluble dans l'eau.

§ 1547. *Sulfure de sulfocarbonyle et d'étain* $= S^2\left\{\begin{matrix}CS\\Sn^2\end{matrix}\right.$

Il s'obtient comme les précédents, il est brun foncé et peut être desséché sans altération.

Le sulfure de sulfostannyle fait aussi la double décompositton avec le sulfure de sulfocarbonyle pour former un sel acide qui a pour formule : $S^3\left\{\begin{matrix}2\,CS\\Sn^2S\end{matrix}\right.$ C'est donc du sulfure de sulfocarbonyle et de sulfostannyle, qu'on obtient en versant un sel de sulfocarbonyle alcalin dans du chlorure de chlorostannyle. Il se produit un précipité jaune-orangé.

§ 1548. *Sulfure de sulfocarbonyle et de plomb* $= S^2\left\{\begin{matrix}CS\\Pb^2\end{matrix}\right.$

Il se produit dans les mêmes circonstances. C'est un précipité brun foncé qui, par la dessication, devient noir et capable de prendre le poli. Il est décomposé par la chaleur en sulfure de sulfocarbonyle et sulfure de plomb.

§ 1549. *Sulfure de sulfocarbonyle et de cupricum* $= S^2\left\{\begin{matrix}CS\\Cu^2\end{matrix}\right.$

On l'obtient en précipitant un sel de cupricum par le sulfure de sulfocarbonyle et de potassium. Il est d'un brun très-foncé, soluble dans un excès de précipitant; par la dessication il devient noir; par la chaleur il se décompose en sulfure de sulfocarbonyle, soufre et sulfure de cuprosum.

§ 1550. *Sulfure de sulfocarbonyle et de mercurosum* $= S^2\left\{\begin{matrix}CS\\Hg^4\end{matrix}\right.$

C'est un précipité brun foncé, par la dessication il dégage du sulfure de sulfocarbonyle et il reste du sulfure de mercurosum.

Le sulfure de sulfocarbonyle et de mercuricum $S^2\left\{\begin{matrix}CS\\Hg^2\end{matrix}\right.$ est noir, soluble dans un excès de précipitant; la dessication en chasse aussi le sulfure de sulfocarbonyle.

B. — SÉRIE CHROMIQUE.

§ 1551. Nous subdivisons cette série en 6 groupes :

1°. — Le *groupe chromique*.
2°. — Le *groupe vanadique*.
3°. — Le *groupe molybdique*.
4°. — Le *groupe tungstique*.
5°. — Le *groupe manganique*.
6°. — Le *groupe ferrique*.

1°. — GROUPE CHROMIQUE.

§ 1552. Le groupe chromique contient un seul genre de sels appelés par les chimistes *sulfochromates* et que nous nommons *sels de sulfochromyle*.

SELS DE SULFOCHROMYLE.

§ 1553. Ces sels sont formés par la double décomposition du sulfure de sulfochromyle avec un sulfure positif. Ils dérivent donc de 2 molécules d'eau en substituant lo radical soufre au radical oxygène, et en remplaçant l'hydrogène à la fois par un radical positif et par le radical sulfochromyle (Cr^2S^2). Les sels neutres ont donc pour formule :

$$S^2\begin{cases}Cr^2S^2\\ M^2.\end{cases}$$

Ce genre de sels est peu connu, on a signalé l'existence du sulfure de sulfochromyle et de potassium et celui d'ammonium (Voir § 1505).

2°. — GROUPE VANADIQUE.

§ 1554. Ce groupe contient 2 genres de sels :

a. — Les *sels de sulfovanadyle.*

b. — Les *sels de vanadicum.*

a. — SELS DE SULFOVANADYLE.

§ 1555. *Synonymie.* — *Sulfovanadates.*

Ils sont formés par la double décomposition du sulfure de sulfovanadyle avec un sulfure positif. Ils ont pour formule :

$$S^2\begin{cases}Vd^2S^2\\ M^2.\end{cases}$$

On ne connait guère que les sels de sulfovanadyle alcalins que l'on obtient en traitant l'oxyde de vanadyle et du radical alcalin par du sulfure d'hydrogène, ou bien en dissolvant l'oxyde de vanadyle dans du sulfure alcalin hydraté :

$$O^2\begin{cases}Vd^2O^2\\ K^2\end{cases} + 4\,S\begin{cases}H\\ H\end{cases} = 4\,O\begin{cases}H\\ H\end{cases} + S^2\begin{cases}Vd^2S^2\\ K^2\end{cases}$$

$$O^2\begin{cases}Vd^2O^2\\ H^2\end{cases} + 4\,S\begin{cases}K\\ H\end{cases} = \frac{2\,O\begin{cases}H\\ H\end{cases}}{2\,O\begin{cases}K\\ H\end{cases}} + S^2\begin{cases}Vd^2S^2\\ K^2\end{cases}$$

Le sulfure de sulfovanadyle et de potassium est soluble dans l'eau, si l'on évapore cette dissolution dans le vide, on obtient une masse amorphe, d'un noir-brunâtre. Il est insoluble dans l'alcool et celui-ci le précipite de sa dissolution dans l'eau.

b. — SELS DE VANADICUM.

§ 1556. Le sulfure de vanadicum fait la double décomposition avec les

Digitized by Google

sulfures alcalins pour former des sels sulfurés appelés par les chimistes *sulfovanadites* , et qui ont pour formule :

$$S^2\begin{cases}Vd\\M^2\end{cases}$$

Le sulfure de vanadicum et de potassium est noir, soluble dans l'eau ; on le prépare en dissolvant le sulfure de vanadicum dans du sulfure de potassium.

3°. — GROUPE MOLYBDIQUE.

§ 1557. Nous rangeons dans ce groupe deux genres de sels sulfurés :

a. — Les *sels de sulfomolybdyle.*

b. — Les *sels de sulfopermolybdyle.*

a. — SELS DE SULFOMOLYBDYLE.

§ 1558. *Synonymie.* — *Sulfomolybdates.*

Ils sont formés par la double décomposition du sulfure de sulfomolybdyle avec les sulfures positifs. Ils ont donc pour formules :

$$S^2\begin{cases}Mo^2S^2\\M^2\end{cases} \quad \text{ou} \quad S^3\begin{cases}Mo^2S^2\\M^4\end{cases} \quad \text{ou} \quad S^6\begin{cases}(Mo^2S^2)^3\\2\,M^2\end{cases}$$

On connait aussi des sels acides qui ont pour formule :

$$S^2\begin{cases}Mo^2S^2\\H\\M\end{cases}$$

§ 1559. *Propriétés.* — Ces sels cristallisent, ils sont bruns ou d'un rouge-rubis.

Ils sont décomposés par la chaleur en sulfure positif et sulfure de sulfomolybdyle ; ce dernier perd du soufre pour se transformer en sulfure de molybdicum ; le soufre se dégage ou se porte sur le sulfure positif qu'il fait passer à un degré supérieur de sulfuration.

Les sels de sulfomolybdyle alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau. Leur dissolution concentrée se conserve assez bien à l'air, mais les dissolutions étendues se décomposent lentement, le sel absorbe de l'oxygène, qui agit tant sur le sulfure positif que sur le sulfure de sulfomolybdyle, le premier est transformé en sel d'oxysulfure de sulfuryle et le second en oxyde de molybdyle. Les sels de sulfomolybdyle sont décomposés par les acides, il se dégage du sulfure d'hydrogène et il se précipite du sulfure de molybdicum.

Digitized by Google

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE SULFOMOLYBDYLE.

§ 1560. *Sulfure de sulfomolybdyle et de potassium* $= S^2\left\{\begin{matrix}Mo^2S^2\\K^2\end{matrix}\right.$

Pour le préparer, on fait un mélange de sulfure de molybdieum, d'oxyde de carbonyle et de potassium et du soufre en quantité plus forte que celle qui est nécessaire pour transformer le sel de carbonyle en pentasulfure de potassium. On met ce mélange dans un creuset et on chauffe d'abord doucement pour transformer le sel de carbonyle en pentasulfure. Lorsque le soufre cesse de brûler autour du couvercle, on pousse la température au rouge et on l'y maintient jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'odeur d'anhydride de bisulfuryle, provenant de l'oxydation de l'excédant du soufre du pentasulfure qui est transformé en sulfure ; une partie de ce soufre transforme le sulfure de molybdieum en sulfure de sulfomolybdyle qui se combine au sulfure de potassium. On chauffe alors au rouge blanc, température que l'on maintient pendant trois heures. On reprend la masse par l'eau, et on évapore la liqueur à 40°, il se dépose des cristaux verts, d'un aspect métallique que l'on met déssécher sur une brique. Ce sel est soluble dans l'eau et la dissolution est rouge. Sa raclure possède une belle couleur rouge. Il est insoluble dans l'alcool qui le précipite de sa dissolution aqueuse. La chaleur le décompose incompletement, lorsqu'on opere à l'abri de l'air, alors si on reprend la masse par l'eau, il se précipite du sulfure de molybdieum et le sel non décomposé se dissout. Si l'on verse, dans la dissolution de ce sel, un oxyde négatif mais en quantité insuffisante pour décomposer tout le sel, la liqueur devient plus foncée ; il se produit un sel de sulfomolybdyle acide qui se prend, par évaporation spontanée de la liqueur en une masse d'un gris-noirâtre. Pour obtenir ce sel acide, on verse dans la solution du sel neutre un excès d'oxyde d'acetyle qui ne décompose le sel neutre que jusqu'à sa transformation en sel de sulfomolybdyle acide ($S^2\left\{\begin{matrix}Mo^2S^2\\K\\H\end{matrix}\right.$) qui se précipite en une poudre noire très-peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante et cette dissolution est jaune foncé.

§ 1561. *Sulfure de sulfomolybdyle et de sodium* $= S^2\left\{\begin{matrix}Mo^2S^2\\Na^2.\end{matrix}\right.$

On le prépare en traitant, l'oxyde de molybdyle et de sodium en solution, par le sulfure d'hydrogène. On obtient, par l'évaporation de la liqueur, des petits cristaux rouges très-solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool que le sel de potassium. Comme lui, il n'est décomposé qu'incomplètement par la chaleur rouge. Il peut aussi donner lieu à un sel acide peu soluble dans l'eau.

Le sulfure de sulfomolybdyle et de lithium s'obtient de la même manière, il ne peut cristalliser, il est rouge. Mais la chaleur le décompose complètement en sursulfure de lithium et sulfure de molybdieum :

Digitized by Google

$$S^2\begin{cases}Mo^2S^2\\Li^2\end{cases} + S^2\begin{cases}Mo^2S^2\\Li^2\end{cases} = 2S\begin{cases}LiS\\Li\end{cases} + 2S^2\begin{cases}Mo\\Mo\end{cases}$$

On connait aussi un sel acide de lithium.

§ 1562. *Sulfure de sulfomolybdyle et d'ammonium* $= S^2\begin{cases}Mo^2S^2\\2AzH^4.\end{cases}$

On le prépare comme le sel de sodium. On verse de l'alcool dans la solution et le sel d'ammonium se précipite en poudre rouge, et si l'on opère à chaud, il cristallise en écailles par refroidissement. A l'air il devient brun. Par l'évaporation spontanée de la solution, le sel se décompose en partie et donne un sel acide qui se précipite.

§ 1563. *Sulfure de sulfomolybdyle et de baryum* $= S^2\begin{cases}Mo^2S^2\\Ba^2\end{cases}$

On l'obtient en faisant bouillir dans l'eau le sulfure de baryum avec un excès de sulfure de sulfomolybdyle. On filtre la liqueur bouillante, et par refroidissement elle laisse déposer des petits cristaux jaunes, brillants, inaltérables à l'air, qui se réduisent en poudre par la dessication, et qui deviennent rouges à une douce chaleur. Ce n'est pas là le sel neutre, c'est un sel acide qui a pour formule $S^2\begin{cases}Mo^2S^2\\Ba\\H,\end{cases}$ il n'est pas attaqué à froid par le chlorure d'hydrogène concentré, mais le chlorure étendu le décompose et en sépare du sulfure de sulfomolybdyle. Pour obtenir le sel neutre, on évapore l'eau-mère du sel acide, il se dépose encore une petite quantité du même sel qui, en se désséchant se transforme en une masse amorphe rouge, qui est le sel neutre.

Le sulfure de sulfomolybdyle et de strontium est analogue par ses propriétés au sel de baryum. Les sels de calcium et de magnésium se comportent de la même manière, et se préparent de même.

§ 1564. *Sulfure de sulfomolybdyle et de ferrosum* $= S^2\begin{cases}Mo^2S^2\\Fe^2.\end{cases}$

On le prépare en faisant bouillir dans l'eau du sulfure de ferrosum avec du sulfure de sulfomolybdyle, on ne doit pas mettre un excès de ce dernier, car alors il se formerait un sel acide insoluble. La liqueur se prend en masse par le refroidissement. La dissolution de ce sel dans l'eau est d'un brun foncé, elle devient noire à l'air ; par l'évaporation elle se décompose et il se précipite une poudre jaune sale.

L'ammoniaque précipite de sa dissolution un sel basique rouge-brunâtre, mais si l'ammoniaque est en excès, le sel précipité s'oxyde et se décompose. On voit donc que les sels de ferrosum ne peuvent être précipités par les sels de sulfomolybdyle que pour autant qu'il y ait un alcali dans la liqueur, alors il se forme un sel basique insoluble.

§ 1565. *Sulfure de sulfomolybdyle et de ferricum* $= S^6\begin{cases}(Mo^2S^2)^3\\2\,Fe^2.\end{cases}$

On le prépare par la double décomposition, en versant du sulfure de

sulfomolybdyle et de potassium dans un sel oxygéné de ferricum. Il se produit un précipité brun foncé, soluble dans un excès de précipitant, mais après quelque temps il se dépose de cette dissolution. Lorsqu'il est désséché il est noir. La calcination le décompose.

Le sel sulfuré de manganosum $S^2\left\{\begin{matrix}Mo^2S^2\\Mn^2\end{matrix}\right.$ est analogue au sel de ferrosum, il est soluble dans l'eau et sa solution est d'un brun-jaunâtre, il se comporte de la même manière.

Le sel de chromicum $S^6\left\{\begin{matrix}(Mo^2S^2)^3\\2\ Cr^2\end{matrix}\right.$ s'obtient comme le sel de ferricum,il est brun, devient verdâtre par dessication, il est insoluble dans l'eau.

Le sel de cobaltosum est d'un noir-brunâtre, soluble dans un excès de précipitant. Celui de nickelosum est brun foncé, soluble dans un excès de sel sulfuré alcalin, mais il finit par se déposer de cette dissolution. Ils s'obtiennent tous deux par double décomposition d'un sel oxygéné avec l'oxyde de sulfomolybdyle et de potassium.

§ 1566. *Sulfure de sulfomolybdyle et de zinc* $= S^2\left\{\begin{matrix}Mo^2S^2\\Zn^2\end{matrix}\right.$

On le prépare en précipitant un sel oxygéné de zinc par un sel de sulfomolybdyle alcalin, il est jaune foncé.

Celui de cadmium est brun et s'obtient de la même manière.

Le sel de plomb $S^2\left\{\begin{matrix}Mo^2S^2\\Pb^2\end{matrix}\right.$ est noir, on le prépare de même.

Le sel sulfuré d'étain a pour formule $S^2\left\{\begin{matrix}Mo^2S^2\\Sn^2\end{matrix}\right.$ il est noir et analogue aux précédents. Le sulfure de sulfomolybdyle et de sulfostannyle a pour formule $S^2\left\{\begin{matrix}Mo^2S^2\\Sn^2S\end{matrix}\right.$, il est brun, prend une couleur plus foncée par la dessication, on l'obtient aussi par double décomposition.

§ 1567. *Sulfure de sulfomolybdyle et de cupricum* $= S^2\left\{\begin{matrix}Mo^2S^2\\Cu^2\end{matrix}\right.$.

On l'obtient en précipitant un sel de cupricum par un sulfure de sulfomolybdyle alcalin, il est précipité en brun foncé.

Le sel de mercurosum $S^2\left\{\begin{matrix}Mo^2S^2\\Hg^4\end{matrix}\right.$ est un précipité brun, devenant presque noir par la dessication, qui se décompose par la chaleur en sulfure de mercuricum et sulfure de molybdicum.

Le sel de mercuricum $S^2\left\{\begin{matrix}Mo^2S^2\\Hg^2\end{matrix}\right.$ est brun pâle, il devient plus foncé par la dessication ; la chaleur le décompose en sulfure de mercuricum, soufre et sulfure de molybdicum. Une solution de chlorure de mercuricum le décompose, il se forme un précipité blanc et la liqueur se colore en bleu. On les prépare tous deux par double décomposition.

Le sel d'argent $S^2\left\{\begin{matrix}Mo^2S^2\\Ag^2\end{matrix}\right.$ s'obtient de la même manière, il est noir.

Digitized by Google

b. — SELS DE SULFOPERMOLYBDYLE.

§ 1568. On les nomme généralement *hypersulfomolybdates*. Ils sont formés par la double décomposition du sulfure de sulfopermolybdyle avec un sulfure positif. Les sels neutres ont pour formules :

$$S^2\begin{cases}Mo^2S^5\\M^2\end{cases} \quad \text{ou} \quad S^2\begin{cases}Mo^2S^5\\Mo^1\end{cases} \quad \text{ou} \quad S^6\begin{cases}(Mo^2S^5)^3\\2M^3\end{cases}$$

Les sels de sulfopermolybdyle sont rouges. Les sels alcalins sont seuls solubles dans l'eau, et cette dissolution est d'un rouge foncé. Les acides les décomposent, il se dégage du sulfure d'hydrogène et il reste du sulfure de molybdicum.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE SULFOPERMOLYBDYLE.

§ 1569. *Sulfure de sulfopermolybdyle et de potassium* $= S^2\begin{cases}Mo^2S^5\\K^2\end{cases}$

Nous avons vu, § 1310, comment on obtenait ce sel en dissolution dans l'eau bouillante. Par l'évaporation, le sel se dépose en masse rouge, transparente, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante; la dissolution est rouge et le chlorure d'hydrogène en précipite du sulfure de sulfopermolybdyle. La chaleur rouge sombre le décompose en polysulfure de potassium et sulfure de molybdicum :

$$S^2\begin{cases}Mo^2S^5\\K^2\end{cases} + S^2\begin{cases}Mo^2S^5\\K^2\end{cases} = 2\,S\begin{cases}KS\\KS\end{cases} + 2\,S^2\begin{cases}Mo\\Mo\end{cases}$$

Le sel sulfuré de sodium est analogue au précédent. Le sel de lithium s'obtient de même, il est rouge-jaunâtre, très-peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante qui est alors colorée en rouge, et par l'évaporation il se dépose une masse rouge.

Le sel d'ammonium a pour formule $S^2\begin{cases}Mo^2S^5\\2\,AzH^4\end{cases}$. On l'obtient en versant du sulfure d'ammonium sur du sulfure de sulfopermolybdyle encore humide. Il est jaune, il devient rouge en se désséchant, il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante.

§ 1570. *Sulfure de sulfopermolybdyle et de baryum* $= S^2\begin{cases}Mo^2S^5\\Ba^2\end{cases}$

On l'obtient par double décomposition en versant du chlorure de baryum dans une solution de sulfure de sulfopermolybdyle et de potassium; il se précipite en poudre d'un jaune-rougeâtre, insoluble dans l'eau bouillante, mais il devient rouge foncé par l'ébullition, et inaltérable par le chlorure d'hydrogène étendu.

Le sel de strontium se comporte de la même manière.

Digitized by Google

Le sel de calcium s'obtient de la même manière, mais le précipité ne se produit qu'en ajoutant de l'alcool, alors au bout d'un certain temps le sel se dépose en poudre rouge peu soluble dans l'eau.

Le sel de magnésium se comporte de la même manière, il est rouge, insoluble dans l'eau.

§ 1571. *Sulfure de sulfopermolybdyle et de ferrosum* $= S^2\begin{cases}Mo^2S^3\\Fe^2\end{cases}$.

On le prépare en versant un sel de sulfopermolybdyle alcalin dans un sel oxygéné de ferrosum, le sel ne se précipite que lorsque tout le sel oxygéné est saturé, alors il se précipite en rouge.

Le sel de ferricum $S^6\begin{cases}(Mo^2S^3)^3\\2\ Fe^2\end{cases}$ est rouge et se prépare de la même manière.

Le sel de chromicum $S^2\begin{cases}(Mo^2S^3)^3\\2Cr^2\end{cases}$ est rouge foncé. Le sel de cobaltosum est brun et le sel de nickelosum rouge. Ces sels sont insolubles et s'obtiennent par double décomposition.

§ 1572. *Sulfure de sulfopermolybdyle et de zinc* $= S^2\begin{cases}Mo^2S^3\\Zn^2\end{cases}$

On l'obtient par double décomposition d'un sel oxygéné de zinc avec un sel de sulfopermolybdyle alcalin, il se précipite en rouge.

Le sulfure de sulfopermolybdyle et d'étain $S^2\begin{cases}Mo^2S^3\\Sn^2\end{cases}$ s'obtient de la même manière, il est brun foncé, à l'air il se transforme en sel de sulfostannyle soluble. Ce dernier a pour formule $S^3\begin{cases}2Mo^2S^3\\Sn^2S,\end{cases}$ on le prépare en versant du sulfure de sulfopermolybdyle alcalin dans du chlorure de chlorostannyle, le précipité qui est rouge se redissout immédiatement. Le sel sulfuré de plomb $S^2\begin{cases}Mo^2S^3\\Pb^2\end{cases}$ s'obtient de même, c'est un précipité rouge foncé.

§ 1573. *Sulfure de sulfopermolybdyle et de cupricum* $= S^2\begin{cases}Mo^2S^3\\Cu^2.\end{cases}$

On l'obtient par double décomposition d'un sel oxygéné de cupricum avec un sel de sulfopermolybdyle alcalin, il se précipite en brun.

4°. — GROUPE TUNGSTIQUE.

§ 1574. Ce groupe renferme un genre de sels bien connus, appelés généralement *sulfotungstates* et que nous nommons *sels de sulfotungstyle.*

SELS DE SULFOTUNGSTYLE.

§ 1575. Ces sels sont formés par la double décomposition du sulfure de sulfotungstyle avec les sulfures positifs. Les sels neutres ont donc pour formules :

Digitized by Google

$$S^2\begin{cases}Tg^2S^2\\M^2\end{cases} \quad \text{ou} \quad S^2\begin{cases}Tg^2S^2\\M^4\end{cases} \quad \text{ou} \quad S^4\begin{cases}(Tg^2S^2)^2\\2\,M^2\end{cases}.$$

Ces sels ont beaucoup d'analogies avec les sels de molybdyle. Ils sont rouges. Les sels alcalins sont solubles dans l'eau et la dissolution est rouge ou jaune.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE SULFOTUNGSTYLE.

§ 1576. *Sulfure de sulfotungstyle et de potassium* $= S^2\begin{cases}Tg^2S^2\\K^2.\end{cases}$

On l'obtient en faisant passer jusqu'à saturation, un courant de sulfure d'hydrogène dans une dissolution concentrée d'oxyde de tungstyle et de potassium :

$$O^2\begin{cases}Tg^2O^2\\K^2\end{cases} + 4S\begin{cases}H\\H\end{cases} = S^2\begin{cases}Tg^2S^2\\K^2\end{cases} + 4\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Par l'évaporation spontanée de la dissolution, le sel se dépose en cristaux d'un rouge pâle. On peut le fondre à l'abri de l'air sans décomposition. Ce sel est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool qui le précipite de sa dissolution aqueuse au bout de quelque temps.

On connait un sel acide qui a pour formule $S^2\begin{cases}Tg^2S^2\\H\\K\end{cases}$ que l'on obtient en traitant le sel neutre par un oxyde négatif, puis en évaporant la liqueur. Le sel de sodium se comporte comme celui de potassium, il est rouge, on l'obtient de la même manière.

Le sel d'ammonium $S^2\begin{cases}Tg^2S^2\\2AzH^4\end{cases}$ se prépare par le même procédé. Il est rouge, se décompose par la chaleur en sulfure d'ammonium et sulfure de tungsticum. Il est soluble dans l'eau, et cette dissolution se décompose par l'évaporation spontanée.

§ 1577. *Sulfure de sulfotungstyle et de baryum* $= S^2\begin{cases}Tg^2S^2\\Ba^2.\end{cases}$

On l'obtient en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans de l'eau tenant en suspension de l'oxyde de tungstyle et de baryum. Le sel se dissout et se décompose, par évaporation spontanée de la liqueur, en un enduit jaune.

Le sel de strontium se prépare de la même manière et se dépose en cristaux jaunes.

On obtient de même les sels de calcium et de magnésium. Le premier est jaune, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool ; l'ammoniaque précipite un sel basique de sa dissolution. Le second est jaune, soluble dans l'eau et dans l'alcool, et sa dissolution précipite un sel basique par l'ammo-

Digitized by Google

niaque. Tous deux peuvent, en présence d'un excès de sulfure de sulfotungstyle, former un sel acide brun, insoluble dans l'eau.

§ 1578. *Sulfure de sulfotungstyle et de ferrosum* $= S^2\left\{\begin{matrix}Tg^2S^2\\Fe^2.\end{matrix}\right.$

On l'obtient par double décomposition, en versant un sel de sulfotungstyle alcalin dans un sel oxygéné de ferrosum. Il est soluble dans l'eau et sa dissolution est jaune.

Le sel de ferricum $S^6\left\{\begin{matrix}(Tg^2S^2)^3\\2\,Fe^2\end{matrix}\right.$ s'obtient d'une manière analogue, il se précipite en flocons d'un brun foncé qui se rassemblent en masse. Tous les autres sels de sulfotungstyle se préparent par double décomposition, avec le sel alcalin.

§ 1579. *Sulfure de sulfotungstyle et de zinc* $= S^2\left\{\begin{matrix}Tg^2S^2\\Zn^2\end{matrix}\right.$

On l'obtient aussi par double décomposition en dissolution et il s'en précipite à la longue en poudre d'un jaune pâle.

Le sel de stannosum $S^2\left\{\begin{matrix}Tg^2S^2\\Sn^2\end{matrix}\right.$ précipite en brun. Le sel de sulfostannyle $S^2\left\{\begin{matrix}Tg^2S^2\\Sn^2S\end{matrix}\right.$ obtenu par double décomposition du chlorure de chlorostannyle avec le sel sulfuré alcalin est précipité en jaune-grisâtre.

Le sel sulfuré de plomb se précipite en poudre d'un brun foncé qui devient noire par la dessication.

Les sels de cupricum sont précipités en brun par les sulfures de sulfotungstyle alcalins.

GROUPE MANGANIQUE.

§ 1580. Les sels du groupe manganique ne sont pas connus.

GROUPE FERRIQUE.

§ 1581. On connaît un sel sulfuré formé par la double décomposition du sulfure de sulfoferryle avec le sulfure de potassium. Nous en avons parlé au § 1315.

SÉRIE STANNIQUE.

§ 1582. On n'a pas encore étudié les sels sulfurés que peuvent former les sulfures négatifs de la série stannique. On sait cependant qu'ils jouent le rôle de sulfures négatifs vis-à-vis des sulfures positifs puissants ; car ils se dissolvent dans les alcalis et les sels de carbonyle alcalins pour former des sulfures intermédiaires mélangés avec des sels oxygénés qui restent tous deux en solution et que l'on n'a pas cherché à séparer.

Digitized by Google

III. — *DES SELS SULFURÉS DANS LESQUELS LE RADICAL NÉGATIF EST TRIATOMIQUE.*

§ 1583. Ces sels dérivent de 3 molécules d'eau en substituant le radical soufre au radical oxygène et en remplaçant l'hydrogène à la fois par un radical négatif et un radical positif. Ils sont formés par la double décomposition des sulfures négatifs tribasiques avec les sulfures positifs ; nous les subdivisons donc en trois séries :

A. — La *série phosphorique.*

B. — La *série borique.*

C. — La *série platinique.*

Les sels qui devraient appartenir à la série borique et à la série platinique ne sont pas encore connus.

A. SÉRIE PHOSPHORIQUE.

§ 1584. Nous subdivisons cette série en quatre groupes :

1°. Le *groupe phosphorique.*

2°. Le *groupe arsenique.*

3°. Le *groupe antimonique.*

4°. Le *groupe bismuthique.*

Les sels sulfurés appartenant au groupe phosphorique n'ont pas été étudiés ; cependant ils existent, car nous avons vu, § 1527 et suivants, que les sulfures négatifs tribasiques de la série phosphorique se dissolvent dans les alcalis, les sels de carbonyle alcalins et les sulfures alcalins pour former des sels sulfurés solubles.

2°. — GROUPE ARSENIQUE.

§ 1585. Nous rangeons, dans le groupe arsenique, deux genres de sels sulfurés :

a. — Les *sels de sulfarsényle.*

b. — Les *sels d'arsénicum.*

a. — SELS DE SULFARSÉNYLE.

§ 1586. Ce sont les *sulfarséniates* des chimistes. Ils sont formés par la double décomposition du sulfure de sulfarsényle avec les sulfures positifs. Les sels neutres ont pour formules :

$$S^3\begin{cases}AsS\\M^3\end{cases} \quad ou \quad S^3\begin{cases}AsS\\M^6\end{cases} \quad ou \quad S^3\begin{cases}AsS\\M^2\end{cases}$$

On connait aussi des sels acides qui ont pour composition :

$$S^3\begin{cases}AsS\\M^2\\H\end{cases} \quad et \quad S^3\begin{cases}AsS\\H^2\end{cases}$$

Enfin, on connait des sels doubles, nous citerons comme exemple le sulfure de sulfarsényle, de potassium et de sodium.

§ 1587. *Propriétés.* — Les sels de sulfarsényle alcalins sont jaunes, ils ont une saveur hépatique. Les sels de sulfarsényle alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau, les autres y sont pour la plupart insolubles. L'alcool décompose les solutions neutres concentrées ; il se précipite un sel basique et il reste un sel acide en solution.

Les sels de sulfarsényle neutres alcalins ne sont pas décomposés par la chaleur. Les autres abandonnent le sulfure de sulfarsényle et il reste le sulfure positif.

Lorsqu'on les chauffe au contact de l'air ils se décomposent ; avec les sels de sulfarsényle alcalins il se produit un sel de sulfuryle et un sel d'arsényle ; avec les autres on obtient l'oxyde positif, de l'anhydride de bisulfuryle et de l'anhydride d'arsénicum. Les dissolutions concentrées se conservent assez bien à l'air, mais les solutions étendues se décomposent lentement, il se dépose du soufre et du sulfure de sulfarsényle, et après un temps assez long il reste un sel de sulfuryle dans la liqueur.

Les acides décomposent les sels de sulfarsényle avec dégagement de sulfure d'hydrogène.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS DE SULFARSENYLE.

§ 1588. *Sulfure de sulfarsényle et de potassium.* Le sel neutre a pour formule $S^3\begin{cases}AsS\\K^3\end{cases}$. On le prépare en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans une dissolution du sel oxygéné correspondant ;

$$O^3\begin{cases}AsO\\K^3\end{cases} + 4S\begin{cases}H\\H\end{cases} = S^3\begin{cases}AsS\\K^3\end{cases} + 4O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

On évapore la dissolution dans le vide. Ce sel est très-déliquescent.

On connait plusieurs sels acides.

Le 1er a pour formule $S^3\begin{cases}AsS\\K^2\\H.\end{cases}$ On l'obtient comme le précédent, mais en

employant le sel oxygéné $O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\K^2\\H.\end{matrix}\right.$ On évapore la dissolution dans le vide, on obtient une masse jaunâtre, visqueuse que l'on ne peut déssécher complétement, qui se prend à l'air en une masse cristalline.

Le second a pour formule $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\K\\H^2.\end{matrix}\right.$ Lorsqu'on traite la dissolution du précédent par l'alcool, elle devient laiteuse, il se dépose un liquide oléagineux qui est une dissolution concentrée du sel neutre, et il reste dans l'alcool le sel acide qui nous occupe. Mais si l'on veut évaporer la liqueur, le sel se décompose et il se dépose du soufre, comme nous l'avons vu § 1587.

On connait encore un sel acide qui a pour composition $S^{3}\left\{\begin{matrix}24\,AsS\\K^2\end{matrix}\right.$ que l'on obtient en faisant passer un courant d'anhydride de carbonyle dans le sel acide $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\K^2\\H,\end{matrix}\right.$ le sel se précipite en poudre jaune.

§ 1589. *Sulfure de sulfarsényle et de sodium.* Le sel neutre a pour formule $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\Na^3.\end{matrix}\right.$ On l'obtient comme le sel correspondant de potassium, ou bien en versant de l'alcool dans le sel acide $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\Na^2,\\H,\end{matrix}\right.$ l'alcool le précipite en paillettes blanches, solubles dans l'eau, inaltérables à l'air. Lorsqu'on dissout ce sel dans l'eau bouillante, il cristallise en prismes par refroidissement. Une douce chaleur fait perdre aux cristaux leur eau de cristallisation ; mais à une température plus élevée, ils se décomposent en partie, l'eau décompose une portion du sulfure de sodium en sulfure d'hydrogène et oxyde de sodium et il reste un sel acide $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\Na^2\\H\end{matrix}\right.$ jaune qui fond sans décomposition.

On connait trois sels acides correspond aux sels de potassium. Le sel $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\Na^2\\H\end{matrix}\right.$ s'obtient comme le sel de potassium analogue. Par l'évaporation de sa solution on obtient un sel jaune, déliquescent. A une douce chaleur, il fond dans son eau de cristallisation qui se volatilise, et par refroidissement il se prend en une masse jaune.

Le sel $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\Na\\H^2\end{matrix}\right.$ s'obtient en traitant le précédent par l'alcool, il reste en dissolution dans l'alcool ; si l'on veut évaporer, le sel se décompose et il se dépose un sursulfure.

Digitized by Google

On connait aussi un sel acide qui a pour formule $S^{37}\left\{\begin{matrix} 24AsS \\ Na^{2} \end{matrix}\right.$; c'est une poudre jaune qu'on obtient comme le sulfure de potassium correspondant.

§ 1590. *Sulfure de sulfarsényle et d'ammonium.* Les sels d'ammonium correspondent aux précédents. Le sel neutre $S^{3}\left\{\begin{matrix} AsS \\ 3\,AzH^{4} \end{matrix}\right.$ s'obtient en traitant le sel acide $S^{3}\left\{\begin{matrix} AsS \\ 2AzH^{4} \\ H \end{matrix}\right.$ par le sulfure d'ammonium hydraté, on chauffe doucement puis on verse de l'alcool dans la liqueur chaude. Par refroidissement le sel cristallise ; il est incolore, inaltérable à l'air, la chaleur le décompose il se dégage du sulfure d'ammonium et il reste du sulfure d'arsénieum.

Le sel acide $S^{3}\left\{\begin{matrix} AsS \\ AzH^{4} \\ H^{2} \end{matrix}\right.$ est resté dans l'alcool qui a précipité le sel neutre, mais on ne peut pas le faire cristalliser.

Le sel $S^{3}\left\{\begin{matrix} AsS \\ 2AzH^{4} \\ H \end{matrix}\right.$ s'obtient comme le sel de potassium correspondant. Par l'évaporation spontanée de la liqueur, il se dépose en une masse jaune-rougeâtre que l'on ne peut dessécher sans décomposition. Il éprouve, de la part de la chaleur, la même décomposition que le sel neutre.

L'ammoniaque concentré dissout le sulfure de sulfarsényle, mais s'il est étendu le sulfure est décomposé et il se dépose du soufre. Ce même sulfure est absorbé par l'ammoniaque gazeux et il se produit un sel sulfuré jaune, soluble dans l'eau, que l'air décompose en ammoniaque et sulfure de sulfarsényle.

On connait un sel sulfuré double de sodium et d'ammonium, que l'on obtient en mélangeant les solutions des deux sels sulfurés de sodium et d'ammonium, et en versant, dans la liqueur, de l'alcool chaud. Par le refroidissement le sel se dépose en cristaux incolores ou un peu jaunâtres, inaltérables à l'air. La chaleur le décompose en sulfure d'ammonium qui se dégage et il reste du sulfure de sulfarsényle et de sodium. Il a pour formule $S^{6}\left\{\begin{matrix} 2AsS \\ 3\,AzH^{4} \\ Na^{3} \end{matrix}\right.$.

§ 1591. *Sulfure de sulfarsényle et de baryum.* Le sel neutre $S^{3}\left\{\begin{matrix} AsS \\ Ba^{3} \end{matrix}\right.$ s'obtient en calcinant au rouge le sel acide $S^{3}\left\{\begin{matrix} AsS \\ Ba^{2} \\ H \end{matrix}\right.$, il se dégage du soufre et du sulfure d'arsénieum et il reste une masse brune :

$$5S^{3}\left\{\begin{matrix} AsS \\ Ba^{2} \\ H \end{matrix}\right. + 3S^{3}\left\{\begin{matrix} AsS \\ Ba^{2} \\ H \end{matrix}\right. = 4S^{3}\left\{\begin{matrix} AsS \\ Ba^{3} \end{matrix}\right. + \frac{3\,S.S}{2\,S^{3}\left\{\begin{matrix} As \\ H^{3} \end{matrix}\right.}$$

Digitized by Google

Il est soluble dans l'eau, et par l'évaporation la dissolution se prend en une masse cristalline, jaune.

Le sel acide $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\Ba^2\\H\end{matrix}\right.$ se prépare en décomposant le sel oxygéné correspondant par le sulfure d'hydrogène. Il est soluble dans l'eau, par l'évaporation et la dessication on l'obtient en masse jaune, elle peut perdre toute son eau de cristallisation par la chaleur, mais elle la reprend à l'air.

Le sel acide $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\Ba\\H^2\end{matrix}\right.$ s'obtient en versant de l'alcool dans la dissolution du sel précédent, il se précipite une masse blanche qui paraît être le sel neutre, tandis que le sel acide reste dans la liqueur. Par l'évaporation on obtient une poudre jaune, insoluble dans l'eau qui paraît être un sel acide correspondant au sel de potassium : $S^{37}\left\{\begin{matrix}24\ AsS\\K^2\end{matrix}\right.$.

Les sels de strontium et les sels de calcium se comportent comme les sels de baryum.

Le sel neutre de calcium s'obtient en traitant le sel acide $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\Ca^2\\H\end{matrix}\right.$ par le sulfure de calcium en excès, filtrant et évaporant la liqueur.

Le sel acide $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\Ca^2\\H\end{matrix}\right.$ se prépare comme le sel de baryum, par l'évaporation, il donne une masse jaune qui perd toute son eau à 60°, mais elle la reprend à l'air. La chaleur rouge le décompose et il reste un sel basique incolore.

On ne connaît pas le sel acide $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\Ca\\H^2\end{matrix}\right.$

§ 1592. *Sulfures de sulfarsényle et de magnésium.* Ils sont analogues aux précédents. Le sel neutre $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\Mg^3\end{matrix}\right.$ s'obtient en versant du sulfure de magnésium hydraté dans la solution du sel acide $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\Mg^2\\H\end{matrix}\right.$ jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de sulfure d'hydrogène. La dissolution concentrée de ce sel laisse déposer des cristaux incolores, déliquescents. Il est décomposé par l'alcool en sel acide qui se dissout et en sel basique insoluble.

Le sel acide $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\Mg^2\\H\end{matrix}\right.$ est jaune, soluble dans l'eau et cette dissolution n'est pas précipitée par l'alcool.

Lorsqu'on mélange les dissolutions alcooliques des deux sels sulfurés de magnésium et d'ammonium, il se précipite des aiguilles blanches qui

Digitized by Google

sont des cristaux d'un sel double qui a pour formule $S^{?}\begin{cases}2\,AsS\\3\,AzH^4\\Mg^2\end{cases}$. Il est soluble dans l'eau, mais il en est précipité par l'alcool. Sa solution se décompose par la chaleur en dégageant du sulfure d'ammonium.

§ 1593. *Sulfures de sulfarsényle et de ferrosum.* — On les obtient par double décomposition, en versant le sel de potassium correspondant dans un sel de ferrosum. Ils sont d'un brun foncé, solubles dans un exces de précipitant. Ils sont décomposés par la chaleur, on obtient de l'oxyde de ferricum et du sulfure de sulfarsényle et de ferricum.

Le sel neutre a pour formule $S^3\begin{cases}AsS\\Fe^3\end{cases}$ et le sel acide $S^3\begin{cases}AsS\\Fe^2\\H\end{cases}$.

§ 1594. *Sulfure de sulfarsényle et de ferricum.* — Le sel acide a pour formule $S^9\begin{cases}3\,AsS\\2\,Fe^2\\H^3\end{cases}$. On l'obtient par double décomposition d'un sel de ferricum avec le sel sulfuré de potassium. Il se précipite en masse floconneuse d'un gris-verdâtre, soluble dans un excès de précipitant.

Le sel neutre est gris. Ils sont tous deux fusibles à une température peu élevée en se transformant en sels de sulfarsénicum.

§ 1595. *Sulfure de sulfarsenyle et de manganosum.* — Le sel neutre a pour formule $S^3\begin{cases}AsS\\Mn^3\end{cases}$. Pour le préparer, on fait digérer dans l'eau du sulfure de manganosum avec du sulfure de sulfarsényle, il se produit du sulfure acide $S^3\begin{cases}AsS\\Mn^2\\H\end{cases}$ qui se précipite en grande partie. On traite celui-ci par l'ammoniaque concentré, qui s'empare d'une partie du sulfure d'arsényle et le transforme en sel neutre sous forme d'une poudre rouge-brique qui peut-être désséchée sans altération.

Le sel acide est soluble dans une grande quantité d'eau, et si l'on évapore cette dissolution, elle est décomposée, il se précipite d'abord du soufre, puis une masse jaune. Les oxydes négatifs précipitent du sulfure de sulfarsényle de cette dissolution, avec dégagement de sulfure d'hydrogène.

Les *sels de chromicum* ont pour formules $S^3\begin{cases}AsS\\Cr^3\end{cases}$ et $S^9\begin{cases}3\,AsS\\2\,Cr^2\\H^3\end{cases}$, ils sont jaunes et analogues aux précédents.

Les *sels de cobaltosum et ceux de nickelosum* se comportent de la même manière que les sels de ferrosum. Ils sont bruns tres-foncés, ils peuvent être désséchés sans altération Les sels de cobaltosum sont solubles dans un excès de précipitant. Les sels de nickelosum ne précipitent qu'après quelque temps, lorsque les dissolutions sont étendues.

Digitized by Google

§ 1596. *Sulfure de sulfarsényle et de zinc.* — On connait le sel neutre $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\Zn^3\end{matrix}\right.$ et le sel acide $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\Zn^2\\H\end{matrix}\right.$, on les prépare par double décomposition, ils précipitent en jaune, et par la dessication ils deviennent d'un jaune-orangé.

Les *sels de cadmium* sont jaunes.

§ 1597. Les *sulfures de sulfarsényle et d'étain* sont jaunes. On connait aussi deux sulfures de sulfarsényle et de stannyle qu'on obtient par double décomposition des sels à radical basique stannyle, $S^6\left\{\begin{matrix}2\ AsS\\3\ Sn^2S\end{matrix}\right.$ et $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\Sn^2S,\\H\end{matrix}\right.$ ils sont précipités en jaune clair, par la dessication ils deviennent d'un jaune-orangé.

§ 1598. Les *sels de plomb* $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\Pb^3\end{matrix}\right.$ et $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\Pb^2\\H\end{matrix}\right.$ sont des précipités d'un brun-rougeâtre qui deviennent noirs par la dessication.

§ 1599. *Sulfure de sulfarsényle et de cupricum.* — Le sel acide $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\Cu^2\\H\end{matrix}\right.$ se précipite en brun foncé, il devient noir en se désséchant.

Les *sels de mercurosum* $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\Hg^6\end{matrix}\right.$ et $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\Hg^4\\H\end{matrix}\right.$ sont noirs, ils sont décomposés par une chaleur modérée, on obtient du mercure ou du sulfure de mercuricum, et il reste un sel sulfuré de mercuricum.

Les *sels de mercuricum* neutre ou acide sont des précipités d'un jaune foncé qui sont décomposés par la chaleur en sulfure de mercuricum et sulfure d'arsénicum.

Les *sels d'argent* $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\Ag^3\end{matrix}\right.$ et $S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\Ag^2\\H\end{matrix}\right.$ sont des précipités bruns qui deviennent noirs en se rassemblant. Lorsqu'on les chauffe au contact de l'air, il se produit du sulfure d'argent, de l'anhydride de bisulfuryle et de l'anhydride d'arsénicum.

b. — SELS D'ARSÉNICUM.

§ 1600. Ils sont sonnus généralement sous le nom de *sulfarsénites*.

Ils sont produits par la double décomposition du sulfure d'arsénicum avec les sulfures positifs. Les sels sulfurés d'arsénicum neutres ont donc pour formules :

$$S^3\left\{\begin{matrix}As\\M^3\end{matrix}\right. \quad \text{ou} \quad S^3\left\{\begin{matrix}As\\M^6\end{matrix}\right. \quad \text{ou} \quad S^3\left\{\begin{matrix}As\\M^2\end{matrix}\right.$$

Digitized by Google

On connaît aussi des sels acides qui ont pour composition :

$$S^3\begin{cases}As\\M^2\\H\end{cases} \quad et \quad S^3\begin{cases}As\\M\\H^2\end{cases}$$

Les sels d'arsénicum alcalins ne sont pas décomposés par la chaleur ; les autres sont détruits, ils abandonnent le sulfure d'arsénicum qui se volatilise, et il reste le sulfure positif. Ils se comportent comme les sels de sulfarsényle avec l'oxygène et avec les acides.

L'eau décompose les sels d'arsénicum il se précipite du sulfarsényle en poudre brune et il reste dans la liqueur un sel de sulfarsényle.

Si l'on verse de l'alcool dans la solution aqueuse de ces sels, il se précipite d'abord un sel neutre si le sel est acide, mais le sel neutre ne tarde pas à se transformer lui-même en sous-sulfure d'arsenic brun.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX SELS D'ARSÉNICUM.

§ 1601 *Sulfure d'arsénicum et de potassium.* Lorsqu'on dissout du sulfure d'arsénicum dans du sulfure de potassium jusqu'à ce qu'on ne sente plus l'odeur du sulfure d'hydrogène, on obtient en dissolution un sel sulfuré acide qui a pour formule $S^3\begin{cases}As\\K\\H^2\end{cases}$. Si l'on évapore cette liqueur, le sel se décompose et il se précipite du sulfure.

Lorsqu'on chauffe le sulfure de sulfarsényle et de potassium $S^3\begin{cases}AsS\\K^2\\H\end{cases}$, il abandonne du soufre et se transforme en sulfure d'arsénicum et de potassium acide $S^3\begin{cases}As\\K^2\\H\end{cases}$ jaune qui par la dissolution dans l'eau, est décomposé en sulfarsényle qui se précipite en poudre brune et en sulfure de sulfarsényle et de potassium qui reste en solution. Si l'on verse de l'alcool dans la solution aqueuse de ce sel il se précipite du sulfure d'arsénicum et de potassium neutre $S^3\begin{cases}As\\K^3\end{cases}$ blanc, mais qui se décompose bientôt en sous sulfure d'arsenic brun. Lorsqu'on calcine un mélange d'oxyde de carbonyle et de potassium avec un excès de sulfure d'arsénicum, on obtient du sulfure d'arsénicum et de potassium contenant un excès d'acide qui est décomposé par l'eau en sel acide $S^3\begin{cases}As\\K\\H^2\end{cases}$ et en un sel contenant encore plus d'acide que le précédent.

Les *sels de sodium et de lithium* se comportent comme les sels de potassium.

Le *sulfure d'arsénicum et d'ammonium* acide $S^3\begin{cases}As\\2AzH^4\\H\end{cases}$, s'obtient en dissolvant le sulfure d'arsénicum dans du sulfure d'ammonium hydraté ou dans l'ammoniaque ; mais par l'évaporation le sel est décomposé, il abandonne du sulfure d'ammonium et il reste du sulfure de sulfarsényle. Lorsqu'on ajoute à cette dissolution d'abord un excès de sulfure d'ammonium hydraté, puis de l'alcool, on obtient le sel neutre $S^3\begin{cases}As\\3AzH^4\end{cases}$ sous forme d'un précipité blanc, cristallin, qui se décompose à l'air en abandonnant du sulfure d'ammonium.

§ 1602. *Sulfure d'arsénicum et de baryum.* Lorsqu'on fait digérer le sulfure de baryum en excès avec du sulfure d'arsénicum, on obtient le sel acide $S^3\begin{cases}As\\Ba^2\\H.\end{cases}$ Il est peu soluble dans l'eau, et par l'évaporation, la dissolution laisse déposer des flocons blancs qui paraissent être le sel neutre.

On prépare le sel de calcium $S^3\begin{cases}As\\Ca^2\\H,\end{cases}$ en faisant digérer du sulfure d'arsénicum avec de la chaux dans de l'eau. On obtient une liqueur incolore qui, par l'évaporation spontanée, dépose des petits cristaux du sel neutre mélangés d'une masse brune incristallisable du sel acide précipité.

§ 1603. *Sulfure d'arsénicum et de ferrosum* $= S^3\begin{cases}As\\Fe^2\\H.\end{cases}$

On l'obtient par double décomposition ; c'est un précipité d'un brun foncé, soluble dans un excès de précipitant. La chaleur le décompose en sulfure d'arsénicum et sulfure de ferrosum.

§ 1604. *Sulfure d'arsénicum et de zinc* $= S^3\begin{cases}As\\Zn^2\\H.\end{cases}$

C'est un précipité jaune qui devient orangé par la dessication. Par la chaleur, il abandonne peu à peu le sulfure d'arsénicum et il reste du sulfure de zinc.

Si l'on verse, dans un sel de plomb, un sel sulfuré d'arsénicum soluble, on obtient un précipité d'un brun foncé qui a pour formule $S^3\begin{cases}As\\Pb^2\\H.\end{cases}$

Par la dessication et la trituration, il prend l'éclat métallique.

Les sels d'étain donnent un précipité d'un brun foncé ($S^3\begin{cases}As\\Sn^2\\H\end{cases}$), qui abandonne, par la chaleur, le sulfure d'arsénicum.

§ 1605. *Sulfure d'arsénicum et de cupricum* $= S^3\begin{cases}As\\Cu^2\\H.\end{cases}$

Digitized by Google

On l'obtient, comme les précédents, par double décomposition. C'est un précipité brun foncé qui prend l'éclat métallique par la dessication et la trituration, et qui, par la chaleur, se décompose.

Les sels de mercuricum sont précipités en rouge-orangé par les sels sulfurés d'arsénicum solubles.

GROUPE ANTIMONIQUE.

§ 1606. Le groupe antimonique renferme deux genres de sels analogues aux sels du groupe arsénique, ce sont :

a. — Les *sels de sulfantimonyle.*

b. — Les *sels d'antimonicum.*

Ces sels ont été peu examinés. On ne connait guère que les sels qui ont pour radical positif un métal alcalin et ceux-là sont solubles dans l'eau et cristallisables.

On prépare le sulfure de sulfantimonyle et de potassium en faisant fondre un mélange de 2 parties d'oxyde de carbonyle et de potassium, de 4 de sulfure de sulfantimonyle et 1 de soufre. On obtient ainsi le sel acide. L'eau le décompose et retient en solution le sel neutre qui peut cristalliser par l'évaporation à une douce chaleur.

C. — DES SÉLÉNIURES.

§ 1607. Les séléniures dérivent du type eau, en remplaçant le radical oxygène par le radical sélénium, et le radical hydrogène par un autre radical. Les séléniures se comportent tout à fait comme les sulfures, ils ont une composition semblable, il suffit de remplacer le radical soufre des sulfures par le radical sélénium pour avoir tous les séléniures correspondants. Le sélénium étant un métal très-rare, on est loin de connaître tous les séléniures, cependant les séléniures ont une analogie si grande avec les sulfures que l'on peut assurer que chaque sulfure possède son séléniure correspondant. Nous les diviserons donc comme eux en quatre catégories :

I. — Les *séléniures négatifs.*

II. — Les *séléniures positifs.*

III. — Les *séléniures indifférents ou surséléniures.*

IV. — Les *séléniures intermédiaires ou sels séléniurés.*

Par la même raison que nous avons commencé l'étude des sulfures par celle du sulfure d'hydrogène, nous commencerons l'étude des séléniures par le séléniure d'hydrogène.

SÉLÉNIURE D'HYDROGÈNE.

§ 1608. Ce composé, découvert par Berzélius, renferme :

Sélénium . . .	97,55
Hydrogène . . .	2,45
	100,00

ou bien 1 atome de sélenium et 2 atomes d'hydrogène, sa formule est donc:

$$Se\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Ce composé possède tous les caractères physiques et chimiques du sulfure d'hydrogène.

On le prépare par un procédé semblable, en attaquant le séléniure de ferrosum ou celui de potassium par le chlorure d'hydrogène :

$$Se\begin{cases}Fe\\Fe\end{cases} + 2\,Cl,H = Se\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2\,Cl,Fe$$

Le séléniure d'hydrogène est un gaz incolore, d'une densité de 3,421. Il possède une odeur analogue à celle du sulfure d'hydrogène, il est beaucoup plus vénéneux, il attaque vivement les organes respiratoires; il suffit d'en respirer une très-petite quantité pour avoir le sens de l'odorat paralysé pendant plusieurs heures. Il se comporte comme le sulfure d'hydrogène vis-à-vis des autres corps. Comme lui il est combustible, il brûle en donnant lieu à de l'eau et du sélénium, parce que l'anhydride de bisélényle, qui se produit, abandonne assitôt son oxygène à l'hydrogène :

$$2\,Se\begin{cases}H\\H\end{cases} + O,O = O\begin{cases}H\\H\end{cases} + \frac{O\begin{cases}H\\H\end{cases}}{Se,Se}$$

Ce gaz est plus soluble dans l'eau que le sulfure d'hydrogène; cette dissolution possède toutes les propriétés de la dissolution du sulfure d'hydrogène. Elle se décompose beaucoup plus rapidement au contact de l'air, il se produit un dépôt rouge de sélénium. Elle précipite aussi les solutions des sels oxygénés en noir ou en brun foncé, même les solutions neutres de fer qui ne sont pas précipitées par le sulfure d'hydrogeue.

I. — DES SÉLÉNIURES NÉGATIFS.

§ 1609. Ils se comportent comme les sulfures négatifs. On n'en connaît que quelques-uns qui ont été étudiés par Berzélius.

SÉLÉNIURE DE SÉLÉNIOSTANNYLE.

§ 1610. Il se produit lorsqu'on fait arriver du séléniure d'hydrogène dans une dissolution de chlorure de chlorostannyle. Il se produit un précipité

gris, qui se décompose par le grillage en anhydride de stannyle et en sélénium qui se volatilise. Sa formule serait Se,Sn^2Se.

GROUPE PHOSPHORIQUE.

§ 1611. Le phosphore paraît former avec le sélénium des composés analogues à ceux qu'il forme avec le soufre et que l'on obtient en dissolvant du sélénium dans du phosphore fondu.

Si le phosphore est saturé de sélénium, on obtient par le refroidissement une masse d'un brun foncé. Si, au contraire, le phosphore est en excès, le mélange donne, par la distillation, du perséleniure de phosphore rouge, correspondant au persulfure de phosphore.

Ces corps sont décomposés lorsqu'on les fait bouillir avec de l'eau, il se produit du séléniure d'hydrogène, le phosphore s'oxyde et il se dépose du sélénium.

SÉLÉNIURE D'ANTIMONICUM $= Se^3\begin{cases}Sb\\Sb\end{cases}$

§ 1612. On l'obtient en fondant de l'antimoine avec du sélénium, l'excès de ce dernier se volatilise. Il est d'un gris de plomb métallique, il se comporte comme le sulfure d'antimonicum. On l'obtient encore en précipitant un sel d'antimonicum par le séléniure d'hydrogène.

II. — DES SÉLÉNIURES POSITIFS.

§ 1613. Les séléniures positifs se comportent tout-à-fait comme les sulfures positifs, ils ont les mêmes propriétés et les mêmes formules. Ils sont décomposés par le grillage, le sélénium brûle à l'état d'anhydride de bisélényle et le métal s'oxyde; mais le sélénium étant moins combustible que le soufre, il est plus difficile à éliminer que ce dernier.

Les séléniures alcalins seuls sont solubles dans l'eau. Leur dissolution se décompose à l'air, qui agit en même temps par son oxygène et par son oxyde de carbonyle, il se produit un sel de carbonyle et il se sépare du sélénium gris, brillant, qui surnage à la surface du liquide.

Les autres sont insolubles et s'obtiennent en précipitant la dissolution de leurs sels oxygénés par le séléniure d'hydrogène.

Les séléniures positifs se dissolvent dans l'oxyde de nitryle et l'eau régale, mais plus lentement que les sulfures.

Nous allons citer les principaux qui ont été étudiés par Berzélius.

SÉLÉNIURE DE POTASSIUM $= Se\begin{cases}K\\K.\end{cases}$

§ 1614. On le prépare en calcinant au rouge un mélange d'oxyde de sé-



lényle et de potassium avec du charbon. On connaît aussi des sursélé-niures de potassium analogues aux sursulfures et qui se produisent dans différentes circonstances. Lorsqu'on fond du sélénium avec du potassium, on obtient un surséléniure gris d'acier, soluble dans l'eau et sa dissolution est brune ; les oxydes négatifs en dégagent du séléniure d'hydrogène avec précipitation de sélénium. On ne doit pas employer un excès de potassium, sans quoi il se produit une explosion.

Lorsqu'on fait bouillir du sélénium dans une dissolution concentrée de potasse, il se produit un mélange de séléniure de potassium et d'oxyde de bisélényle et de potassium ; et on obtient une liqueur brune, d'une odeur analogue à celle du pentasulfure de potassium.

Si l'on fait fondre de la potasse ou de l'oxyde de carbonyle et de potassium avec du sélénium, on obtient une masse brune qui est un mélange de surséléniure de potassium et d'oxyde de bisélényle et de potassium. Si on traite cette masse par un peu d'eau, elle s'y dissout et lui donne une couleur brune très foncée. Si l'on emploie une plus grande quantité d'eau, il se précipite du sélénium et il reste une liqueur plus claire renfermant un séléniure d'un degré inférieur de séléniation.

SÉLÉNIURE D'AMMONIUM $= Se\left\{\begin{matrix} AzH^4 \\ AzH^4 \end{matrix}\right.$

§ 1615. On le prépare en distillant un mélange de chlorure d'ammonium et de séléniure de calcium, on obtient dans le récipient une liqueur rouge, soluble dans l'eau, qui se décompose à l'air en ammoniaque qui se dégage et sélénium qui se précipite.

SÉLÉNIURE DE CALCIUM $= Se\left\{\begin{matrix} Ca \\ Ca \end{matrix}\right.$

§ 1616. Lorsqu'on chauffe au rouge obscur un mélange de chaux et de sélénium, on obtient une masse brune très-foncée, insipide, insoluble dans l'eau et qui est un mélange de pentaséléniure de calcium et d'oxyde de biséléṅyle et de calcium. Les acides la décomposent en anhydride de sélényle et en sélénium qui se précipite, le séléniure d'hydrogène qui se produit étant décomposé par l'anhydride de bisélényle.

Lorsqu'on chauffe ce mélange au rouge obscur, il s'en sépare du sélénium et le pentaséléniure est transformé en séléniure rouge-brun, insoluble. On obtient encore ce composé en précipitant le chlorure de calcium par du séleniure de potassium.

§ 1617. On obtient les séléniures de baryum, de strontium, d'alumicum et des autres métaux terreux, en précipitant la dissolution de leurs sels oxygénés par le séléniure de potassium. Ils sont insolubles, ils ont une couleur rose ; les oxydes négatifs en dégagent du séléniure d'hydrogène.

SÉLÉNIURE DE FERROSUM $= Se\begin{cases}Fe\\Fe\end{cases}$

§ 1618. On le prépare en faisant passer des vapeurs de sélénium sur du fer chauffé au rouge, ce dernier brûle et se convertit en séléniure de ferrosum d'un gris-jaunâtre, avec l'aspect metallique, il est dur, cassant. Il est soluble dans le chlorure d'hydrogène avec dégagement de séléniure d'hydrogène. Lorsqu'on le chauffe avec du sélénium, il absorbe une certaine quantité de ce dernier pour former un séléniure d'un degré supérieur de séléniation, insoluble dans le chlorure d'hydrogène.

SÉLÉNIURE DE ZINC $= Se\begin{cases}Zn\\Zn\end{cases}$

§ 1619 Lorsqu'on chauffe du zinc avec du sélénium à une chaleur prolongée, le sélénium distille et il reste sur le zinc une couche jaune de séléniure de zinc. Si l'on fait passer des vapeurs de sélénium sur du zinc chauffé au rouge, la combinaison a lieu avec explosion. Ce séléniure est décomposé à froid par l'oxyde de nitryle qui dissout le zinc et précipite le sélénium ; mais si l'on chauffe, ce dernier s'y dissout aussi.

SÉLÉNIURE D'ÉTAIN $= Se\begin{cases}Sn\\Sn\end{cases}$

§ 1620. On l'obtient en fondant ensemble de l'étain et du sélénium. Le séléniure d'étain est gris. d'un aspect métallique, il est décomposé par le grillage en sélénium qui se volatilise et en anhydride de stannyle.

SÉLÉNIURE DE PLOMB $= Se\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases}$

§ 1621. On le prépare en fondant un mélange des deux métaux. Le séléniure de plomb se rencontre dans la nature, c'est un minérai rare appelé *claustoline,* on le trouve au Hartz ; il cristallise en cubes, il est isomorphe avec la galène. Il possède une couleur d'un gris de plomb métallique, sa texture est lamellaire. Il se volatilise à une haute température.

SÉLÉNIURE DE CUPROSUM $= Se\begin{cases}Cu^2\\Cu^2\end{cases}$

§ 1622. On peut le préparer en chauffant du cuivre avec du sélénium. C'est un minérai rare que l'on rencontre au Hartz, il a une couleur grise d'acier, le grillage le décompose lentement. Il ressemble au sulfure de cuprosum.

SÉLÉNIURE DE CUPRICUM $= Se\begin{cases}Cu\\Cu\end{cases}$

§ 1623. On l'obtient en précipitant un sel de cupricum par le séléniure d'hydrogène. C'est une poudre noire qui acquiert, par le frottement,

l'éclat métallique. Par la calcination, il abandonne du sélénium et se transforme en séléniure de cuprosum.

SÉLÉNIURES DE MERCURE.

§ 1624. Le sélénium se dissout dans le mercure en plusieurs proportions pour former des séléniures blancs. Lorsqu'on chauffe l'amalgame, l'excès de sélénium se volatilise d'abord, puis il se sublime du séléniure de mercurosum $Se\left\{\begin{matrix}Hg^2\\Hg^2\end{matrix}\right.$ gris, et enfin du séléniure de mercuricum $Se\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right.$. Ils sont solubles à froid dans l'eau régale en donnant de l'oxydo de bisélényle et de mercuricum. L'oxyde de nitryle les transforme à chaud en oxyde de bisélényle et de mercurosum.

SÉLÉNIURE D'ARGENT $= Se\left\{\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right.$

§ 1625. On peut le préparer en fondant de l'argent avec du sélénium, ou bien en précipitant un sel d'argent par le séléniure d'hydrogène. C'est une poudre noire qui, par la fusion, peut donner un culot d'un blanc d'argent. On ne peut en éliminer entièrement le sélénium par le grillage, ni même par la fusion par du borax.

Lorsqu'on le fond avec du sélénium, il en absorbe une certaine quantité pour former un sursulfure gris, indécomposablo par la chaleur rouge et qui a pour formule $Se\left\{\begin{matrix}AgSe\\Ag\end{matrix}\right.$.

III. — DES SURSÉLÉNIURES.

§ 1626. Les surséléniures correspondent aux sursulfures, ils ont pour formule générale :

$$Se\left\{\begin{matrix}M\,Se\\M\end{matrix}\right.$$

On ne connaît guère que les surséléniures alcalins et le surséléniure d'argent. Nous en avons parlé précédemment.

IV. — DES SÉLÉNIURES INTERMÉDIAIRES OU SELS SÉLÉNIURÉS.

§ 1627. Les séléniuros négatifs font la double décomposition avec les séléniures positifs pour former des séléniures intermédiaires ou sols séléniurés. Ils sont analogues aux sels sulfurés.

Digitized by Google

D. — DES TELLURURES.

§ 1628. Les tellurures dérivent du type eau en remplaçant le radical oxygène par le radical tellure, et l'hydrogène par un autre radical. Les tellurures se comportent tout à fait comme les sulfures et les séléniures, ils ont la même composition, les mêmes propriétés. On les divise comme eux en quatre catégories :

I°. Les *tellurures négatifs.*

II°. Les *tellurures positifs.*

III°. Les *tellurures indifférents ou surtellurures.*

IV°. Les *tellures intermédiaires ou sels tellurés.*

Nous allons passer en revue les principaux, ils ont été étudiés par Berzélius ; les tellurures positifs ont été seuls examinés.

TELLURURE D'HYDROGÈNE.

§ 1629. Il correspond au sulfure et au séléniure d'hydrogène, il a pour formule $Te\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$ et il est composé de :

Tellure	98,48
Hydrogène . . .	1,52
	100,00

On le prépare en traitant le tellurure de zinc ou de potassium par le chlorure d'hydrogène. C'est un gaz incolore, d'une odeur semblable à celle du sulfure d'hydrogène dont il possède tous les caractères, sa densité est de 5,12. Il est soluble dans l'eau, et sa dissolution est décomposée par l'air et par le chlore, il se produit de l'eau ou du chlorure d'hydrogène et il se précipite du tellure en poudre brune. Le gaz est combustible, il brûle en formant un dépôt de tellure. Comme le sulfure d'hydrogène, il précipite les sels oxygénés en donnant un tellurure positif. Il décompose les alcalis et les terres alcalines, et il se produit des tellurures solubles.

TELLURURES POSITIFS.

§ 1630. Les tellurures positifs se comportent comme les sulfures et les séléniures positifs ; ils font la double décomposition avec les tellurures négatifs pour former des tellurures intermédiaires ou sels tellurés qui sont peu connus.

TELLURURE DE POTASSIUM $= Te\left\{\begin{matrix}K\\K.\end{matrix}\right.$

§ 1631. Davy a préparé ce composé en chauffant, dans une cornue en verre, un mélange intime de 10 parties d'anhydride de bitelluryle, 2 parties de potasse et 1 partie de charbon. La masse est reprise par l'eau qui dis-

Digitized by Google

sout le tellure de potassium. On peut encore l'obtenir en chauffant du potassium avec du tellure. Sa dissolution est rouge; lorsqu'on l'abandonne à l'air, tout le tellure s'en sépare peu à peu et vient surnager à la surface du liquide. Si l'on verse du chlorure d'hydrogène dans la dissolution, il se produit du chlorure de potassium et un dégagement de tellurure d'hydrogène.

TELLURURE D'ALUMINICUM $= Te^3\left\{\begin{matrix}Al^2\\Al^2.\end{matrix}\right.$

§ 1632. On l'obtient en fondant ensemble du tellure avec de l'aluminium. La masse s'échauffe considérablement, aussi doit-on employer le tellure en morceau et non en poudre. Le tellurure d'aluminicum est noir, cassant, répand à l'air l'odeur de tellurure d'hydrogène. Il est décomposé par l'eau en alumine et tellurure d'hydrogène.

TELLURURE DE FERRICUM $= Te^3\left\{\begin{matrix}Fe^2\\Fe^2.\end{matrix}\right.$

§ 1633. On le prépare en faisant passer un courant d'hydrogène sur de l'oxyde de bitelluryle et de ferricum chauffé au rouge. Le chlorure d'hydrogène en dégage du tellurure d'hydrogène.

TELLURURE DE ZINC $= Te\left\{\begin{matrix}Zn\\Zn.\end{matrix}\right.$

§ 1634. Ces deux métaux se combinent directement avec un vif dégagement de chaleur, pour former un composé gris, d'un aspect métallique, insoluble dans le chlorure d'hydrogène.

TELLURURE DE PLOMB $= Te\left\{\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right.$

§ 1635. On le rencontre dans la nature, cristallisé en cubes, il est isomorphe avec la galène, il a une couleur d'un gris de plomb. On le trouve en Transylvanie.

TELLURURE D'ARGENT $= Te\left\{\begin{matrix}Ag\\Ag.\end{matrix}\right.$

§ 1636. On le rencontre en Transylvanie et dans la mine Savadinsky en masse grenue, d'un aspect métallique, d'une couleur grise.

TELLURURE D'AURICUM $= Te^3\left\{\begin{matrix}Au\\Au.\end{matrix}\right.$

§ 1637. C'est un minérai que l'on rencontre dans les mines aurifères de Transylvanie, le plus souvent combiné avec du tellurure d'argent ou de plomb, ou bien avec du sulfure de plomb, d'antimoine ou d'argent. Le minérai connu sous le nom de *sylvane*, est un tellurure d'auricum et d'argent qui a pour composition $Te^4\left\{\begin{matrix}Au^2\\Ag,\end{matrix}\right.$ on le trouve cristallisé en aiguilles d'un blanc d'étain.


Digitized by Google

III. DES DÉRIVÉS DU TYPE CHLORURE D'HYDROGÈNE = Cl,H.

§ 1638. Nous faisons dériver du type chlorure d'hydrogène cinq genres de composés que nous appelons : *chlorures*, *bromures*, *iodures*, *fluorures* et *cyanures*.

A. — CHLORURES.

§ 1639. Les chlorures dérivent du type chlorure d'hydrogène, par la substitution d'un autre radical au radical hydrogène. Suivant la nature du radical substitué à l'hydrogène, nous les subdivisons en trois classes :

I. — Les *chlorures négatifs*.

II. — Les *chlorures positifs*.

III. — Les *chlorures multiples*.

Cette division des chlorures en chlorures négatifs et chlorures positifs est purement conventionnelle tout comme celle des oxydes et des sulfures; il n'existe pas de ligne de démarcation entre les deux catégories de chlorures. Les chlorures correspondent aux oxydes, chaque oxyde possède son chlorure correspondant que l'on obtient en remplaçant l'oxygène de l'oxyde par son équivalent de chlore, c'est-à-dire 1 atome d'oxygène pour 2 atomes de chlore. Les chlorures peuvent donc être rangés en une série continue correspondant à la série des oxydes et à l'une des extrémités de laquelle se trouve le chlorure d'hydrogène.

L'eau ou *oxyde d'hydrogène* trouve son correspondant dans le *chlorure d'hydrogène* Cl,H. Ce dernier dérive du type eau en remplaçant l'oxygène par son équivalent de chlore, on obtient ainsi : Cl^2,H^2 pour la formule du chlorure d'hydrogène. Comme elle représente 4 volumes, il faut la dédoubler pour la ramener à 2 volumes et l'écrire Cl,H.

De même que nous avons commencé l'étude des oxydes par celle de l'eau et l'étude des sulfures par celle du sulfure d'hydrogène, de même aussi nous commencerons l'étude des chlorures par celle du chlorure d'hydrogène, tout en conservant la place de ce dernier dans les chlorures positifs à côté du chlorure de potassium.

Digitized by Google

CHLORURE D'HYDROGÈNE = Cl,H.

§ 1640. Le chlorure d'hydrogène a reçu différents noms : les français le nomment *acide hydrochlorique, acide chlorhydrique;* Berzélius l'appelle *chloride hydrique;* le vulgaire lui donne les noms d'*acide muriatique,* d'*esprit de sel.*

§ 1641. *Composition.* — Pour déterminer la composition du chlorure d'hydrogène, on introduit un volume déterminé de gaz dans une cloche courbe (fig. 27) posée sur la cuve à mercure ; alors, au moyen d'une petite tige en fer, on introduit un morceau de potassium dans la partie horizontale que l'on chauffe avec une lampe à alcool. Le potassium s'empare du chlore, et si l'on mesure l'hydrogène restant on trouve un volume moitié moindre du volume total ; d'où l'on conclut que les deux gaz étaient combinés à volumes égaux.

On peut aussi la déterminer au moyen de l'eudiomètre. On place cet instrument sur la cuve à mercure, on y introduit un volume déterminé de chlore et de l'hydrogène en quantité plus que suffisante pour se combiner au chlore. On y fait passer une étincelle électrique, on remarque alors que le volume total des gaz n'a pas changé. On porte l'eudiomètre sur la cuve à eau qui absorbe aussitôt le chlorure d'hydrogène ; on mesure le volume d'hydrogène restant, et on trouve que la quantité d'hydrogène entrée en -ombinaison est la même que le volume de chlore introduit, et que le volume de chlorure d'hydrogène qui a été absorbé est précisément égal à la somme des volumes des gaz entrés en combinaison. On conclut de là que 2 volumes de chlorure d hydrogène renferment 1 volume de chlore et 1 volume d'hydrogène. Or :

La densité du chlore est égale à	2,4400
La densité de l'hydrogène est	0,0692
	2,5092

Le total représente environ deux fois la densité du chlorure d'hydrogène. Pour avoir la composition de ce dernier en centième, nous poserons les deux proportions :

$$2,5092 : 2,44 = 100 : x = 97,25$$
$$2,5092 : 0,0692 = 100 : y = 2,75$$

Donc 100 parties de chlorure d'hydrogène renferment :

Chlore	97,25
Hydrogène . . .	2,75
	100,00

Digitized by Google

La quantité de chlore qui se combine à 1 atome d'hydrogène sera :

$$2,75 : 97,25 = 1 : z = 35,57$$

quantité qui représente à très-peu près le poids atomique du chlore. La molécule de chlorure d'hydrogène est donc formée de 1 atome de chlore et de 1 atome d'hydrogène, et elle sera représentée par la formule ClH.

§ 1642. *Préparation* — On peut obtenir le gaz chlorure d'hydrogène, en exposant aux rayons solaires un mélange à volumes égaux des gaz chlore et hydrogène (§ 105).

On le prépare en chauffant dans un ballon en verre un mélange de chlorure de sodium (sel marin) et d'oxyde de sulfuryle concentré (fig. 28).

L'hydrogène basique de l'oxyde de sulfuryle s'échange contre le radical sodium du chlorure de sodium :

$$2\,Cl,Na + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Na^2\end{matrix}\right. + 2\,Cl,H.$$

On recueille le gaz sur la cuve à mercure. Si l'on veut obtenir le chlorure d'hydrogène en dissolution, on emploie parties égales de chlorure de sodium et d'oxyde de sulfuryle concentré que l'on étend ensuite d'un tiers de son poids d'eau. On emploie alors l'appareil de Wolf décrit § 101. Les tubes de dégagement ne doivent plonger que très-peu dans l'eau, parce que le liquide augmente de densité au fur et à mesure qu'il se concentre, il s'en suit que les couches supérieures de liquide sont moins chargées et par conséquent plus propres à dissoudre le gaz.

§ 1643. *Propriétés physiques*. — Le chlorure d'hydrogène est un gaz incolore qui répand à l'air des fumées blanches, ce qui provient de ce qu'il absorbe l'humidité de l'air pour former du chlorure d'hydrogène liquide ; ce dernier ayant une tension plus faible que l'eau se précipite sous forme de nuages. La densité de ce gaz est de 1,2637. Il est coërsible, à une température de 10° et sous une pression de 40 atmosphères, il se liquéfie en un liquide incolore qui est quelque fois jaunit par des matières organiques. Pour le liquéfier. on se sert d'un tube (fig. 29) doublement recourbé, fermé à un bout et dans lequel on place du chlorure de sodium et de l'oxyde de sulfuryle, alors on ferme le tube à la lampe. Le gaz, qui se dégage, se trouvant ainsi emprisonné, sé comprime et finit par se liquéfier.

Le chlorure d'hydrogène possède une odeur acide, piquante, très-forte, qui excite la toux. Il est très-vénéneux, il irrite la peau ; lorsqu'on plonge la main dans ce gaz, on éprouve une sensation de chaleur due à ce qu'il absorbe l'humidité de la main.

§ 1644. *Propriétés chimiques*. — Le chlorure d'hydrogène est un composé très-stable qui n'est décomposé que par les corps qui ont pour le

Digitized by Google

chlore une grande affinité. Lorsqu'on fait passer une étincelle électrique dans un mélange de gaz chlorure d'hydrogène et de gaz oxygène, il se forme une petite quantité d'eau et un peu de chlore est mis en liberté, mais d'après Henri la décomposition ne va pas au delà du trente-cinquième du gaz. Il n'est pas altéré par le soufre, le selénium, le tellure, le brôme, l'iode, l'azote, l'hydrogène, le carbone, le bore et le silicium. Le chlorure d'hydrogène, en solution concentrée et bouillante, dissout l'antimoine à l'état de chlorure d'antimonicum Cl^3,Sb et il se dégage de l'hydrogène.

Le chlorure d'hydrogène en solution, n'attaque que les métaux positifs des 4 premières séries, l'action a lieu à froid avec les métaux des deux premières séries, les métaux des deux autres séries exigent l'aide de la chaleur. Le résultat de cette action est un chlorure positif et un dégagement d'hydrogène. Dans une première double décomposition, le chlorure d'hydrogène échange son hydrogène contre 1 atome de métal, pour former un chlorure et un hydrure :

$$\text{Cl,H} + \text{M,M} = \underset{\text{chlorure}}{\text{Cl,M}} + \underset{\text{hydrure}}{\text{M,M}}$$

La molécule d'hydrure opère immédiatement une seconde double décomposition avec une autre molécule de chlorure d'hydrogène pour former une seconde molécule de chlorure et 1 molécule d'hydrogène :*

Il dissout aussi le chrôme qu'il transforme à la longue en chlorure de chromosum ; mais il n'attaque pas le vanadium, le molybdène et le tungstène même lorsqu'il est concentré et bouillant. Le titane et le tantale résistent aussi à l'action du chlorure d'hydrogène.

$$\text{H,M} + \text{Cl,H} = \text{Cl,M} + \text{H,H.}$$

Les métaux positifs de la cinquième et de la sixième série sont aussi attaqués par le chlorure d'hydrogène, mais il faut la présence de l'oxygène et l'aide de la chaleur. C'est ainsi que le cuivre n'est pas attaqué à l'abri de l'air, même à chaud.

Les métaux positifs de la septième série ne sont attaqués dans aucune circonstance.

Le chlorure d'hydrogène possède une grande affinité pour l'eau, il est absorbé instantanément par ce liquide. Pour s'en assurer, on recueille une cloche de ce gaz sur le mercure, puis on la transporte sur la cuve à eau. l'eau est absorbée à l'instant, remplit la cloche et vient frapper le ciel de cette dernière avec une telle force que souvent elle se brise. La solution se comporte comme le gaz, elle a même odeur, elle répand à l'air des fumées blanches. A la température de 0°, l'eau en dissout 480 fois son volume, mais sa propriété dissolvante diminue à mesure que sa température augmente ; à 20° elle n'en dissout plus que 460 fois son volume. La solution saturée à 0° possède une densité de 1,2109. Si on aban-

Digitized by Google

donne cette dissolution à l'air, elle perd du gaz jusqu'à ce que sa densité se soit abaissée à 1,128. Si on la soumet à l'action de la chaleur, le gaz continue à s'échapper jusqu'à ce que la température se soit élevée à 116°, point auquel le liquide distille sans éprouver aucun changement, et sans perdre de gaz ; alors sa densité est de 1,094. Lorsqu'on fait bouillir une solution étendue de chlorure d'hydrogène, une partie de l'eau s'évapore jusqu'à ce que le liquide possède une densité de 1,094, alors ce dernier distille sans éprouver de changement.

Voici les proportions en poids de chlorure d'hydrogène pour 100 parties d'eau contenues dans des dissolutious de densités déterminées.

Densités	1,21	= 73 gaz pour 100 d'eau.	
id.	1,19	= 59	id.
id.	1,16	= 45	id.
id.	1,13	= 33	id.
id.	1,11	= 27	id.

Le chlorure d'hydrogène se comporte d'une manière toute particulière avec l'oxyde de nitryle, nous examinerons cette action plus loin.

Il n'a aucune action sur le nitryle.

Il décompose les oxydes négatifs de la série chlorique. Avec l'oxyde de chloryle, il donne lieu à une espèce d'eau régale, il se produit de l'oxyde de bichloryle :

$$4\,O\begin{cases}ClO^2\\H\end{cases} + 2Cl,H = 6O\begin{cases}ClO\\H\end{cases}$$

Mais si la température est trop élevée, ce dernier est décomposé en tout ou en partie et il se dégage du chlore, l'oxygène qui en résulte réagit sur le chlorure d'hydrogène pour former, comme nous l'avons vu plus haut, de l'eau et du chlore.

L'oxyde de perchloryle n'est pas décomposé par le chlorure d'hydrogène.

Les oxydes négatifs des groupes brômique et iodique se comportent de la même manière.

L'anhydride de bisulfuryle ne possède aucune action sur le chlorure d'hydrogène, mais l'oxyde de sulfuryle le décompose. Si l'on fait passer du gaz chlorure d'hydrogène et des vapeurs d'oxyde de sulfuryle à travers un tube chauffé au rouge, les deux corps se décomposent mutuellement et il se produit de l'anhydride de bisulfuryle, de l'eau et du chlore. Les réactions qui se passent sont bien simples, l'oxyde de sulfuryle est d'abord décomposé par la chaleur en anhydride de bisulfurylo et oxygène :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = \frac{2\,O,SO}{2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}} + O,O$$

L'oxygène à l'état naissant provenant de cette décomposition, réagit sur le chlorure d'hydrogène pour former de l'eau et du chlore par deux doubles décompositions successives. Dans une première double décomposition, il se produit de l'oxyde de chlore :

$$2\,Cl,H \;+\; O,O \;=\; O\begin{cases}Cl\\H\end{cases} \;+\; O\begin{cases}Cl\\H\end{cases}$$

Mais l'oxyde de chlore, en présence de deux autres molécules de chlorure d'hydrogène donne, par une seconde double décomposition, de l'eau et du chlore :

$$2\,O\begin{cases}Cl\\H\end{cases} \;+\; 2\,Cl,H \;=\; 2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} \;+\; 2\,Cl,Cl$$

Le chlorure d'hydrogène agit d'une manière analogue avec les oxydes négatifs des groupes selénique et tellurique. Ainsi, avec l'oxyde de sélényle, il se formera de l'eau, de l'anhydride de bisélényle et du chlore.

Le chlorure d'hydrogène dissout les oxydes négatifs de la série chrômique, à l'aide de la chaleur. Le chlorure d'hydrogène bouillant dissout l'oxyde de chrômyle, il se produit de l'eau, du chlorure de chrômicum et du chlore; ce mélange possède, comme l'eau régale, la propriété de dissoudre l'or :

$$2\,O,Cr^2O^2 \;+\; 12\,Cl,H \;=\; 6\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} \;+\; \frac{2\,Cl^3,Cr^2}{3\,Cl,Cl}$$

Chlorure de chrômicum, plus chlore.

Il se produit de l'eau et du chlorure de chlorochrômyle Cl^2,Cr^2Cl^4 qui se dédouble en chlorure de chrômicum et chlore.

Les oxydes négatifs bibasiques des groupes vanadique, molybdique et tungstique se comportent comme l'oxyde de chrômyle avec le chlorure d'hydrogène. Lorsque ces oxydes ont été calcinés, ils ne sont plus attaqués que très-lentement.

Le chlorure d'hydrogène dissout les oxydes négatifs bibasiques de la série stannique, mais ils perdent leur solubilité lorsqu'ils ont été calcinés au rouge. Le produit de la double décomposition est de l'eau et un chlorure analogue à l'oxyde. Ainsi, avec l'oxyde de stannyle, il se produit de l'eau et du chlorure de chlorostannyle :

$$O,Sn^2O \;+\; 4\,Cl,H \;=\; 2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} \;+\; Cl^2,Sn^2Cl^2$$

Ils sont précipités de cette dissolution par les alcalis.

Le chlorure d'hydrogène dissout l'anhydride d'arsénicum sans que celui-ci paraisse avoir été altéré; s'il est concentré et bouillant, il se produit du

Digitized by Google

chlorure d'arsénicum qui se volatilise ; il est probable que ce composé se forme dans tous les cas :

$$O^3\begin{cases}As\\As\end{cases} + 6\,Cl,H = 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2\,Cl^3,As$$

Chlorure d'arsénicum.

Les oxydes négatifs du groupe antimonique se dissolvent dans le chlorure d'hydrogène concentré et bouillant, en donnant lieu à un chlorure correspondant à l'oxyde ; mais si l'on ajoute une petite quantité d'eau, il se produit, au bout de quelque temps, un précipité ; si l'on verse une grande quantité d'eau à la fois, la dissolution reste limpide (Voir § 1258).

$$O^3\begin{cases}Sb\\Sb\end{cases} + 6\,Cl,H = 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2\,Cl^3,Sb$$

$$O^3\begin{cases}SbO\\SbO\end{cases} + 10\,Cl,H = 5\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2\,Cl^3,SbCl^2$$

Le chlorure d'hydrogène n'exerce aucune action sur les oxydes négatifs tribasiques de la série borique. Les oxydes négatifs de la série platinique sont dissouts par le chlorure d'hydrogène et transformés en chlorures correspondants :

$$O^3\begin{cases}Au\\Au\end{cases} + 6\,Cl,H = 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2\,Cl^3,Au$$

Le chlorure d'hydrogène fait la double décomposition avec tous les oxydes positifs, le chlore s'échange contre l'oxygène de l'oxyde et il se produit de l'eau et un chlorure correspondant à l'oxyde :

$$O\begin{cases}M\\M\end{cases} + 2\,Cl,H = O\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2\,Cl,M$$

$$O^2\begin{cases}M\\M\end{cases} + 4\,Cl,H = 2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2\,Cl^2,M$$

$$O^3\begin{cases}M^2\\M^2\end{cases} + 6\,Cl,H = 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2\,Cl^3,M^2$$

Si l'on introduit, dans le chlorure d'hydrogène gazeux, un oxyde positif puissant, telle que la baryte, l'action a lieu à la température ordinaire avec dégagement de lumière.

Le chlorure d'hydrogène décompose aussi les suroxydes, en donnant un chlorure et du suroxyde d'hydrogène :

$$Ox\begin{cases}Ba\\Ba\end{cases} + 2\,Cl,H = 2\,Cl,Ba + Ox\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Le manganyle est attaqué par le chlorure d'hydrogène, il donne de l'eau et un dégagement de chlore, parce qu'il se forme un chlorure

Cl^2,Mn^2Cl^2 qui se dédouble aussitôt en chlorure de manganosum (Cl,Mn) et chlore. Cette réaction a lieu avec le chlorure d'hydrogène concentré. et ne se produit pas s'il est en dissolution étendue.

$$MnO,MnO + 4\,Cl,H = 2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} + \frac{2\,Cl,Mn}{Cl,Cl}$$

Le chlorure d'hydrogène agit sur les sels oxygénés de la même manière que les oxydes négatifs, c'est-à-dire qu'il y aura double décomposition, lorsque, par l'échange des radicaux, il pourra se former un chlorure ou un oxyde volatil ou insoluble. Exemples :

Lorsqu'on fait réagir du chlorure d'hydrogène gazeux sur de l'oxyde de sulfuryle et de mercuricum, à l'aide de la chaleur, il y aura double décomposition, parce qu'il se produira du chlorure de mercuricum volatil:

$$O^2\begin{cases}SO^2\\Hg^2\end{cases} + 2\,Cl,H = O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} + 2\,Cl,Hg$$

Lorsqu'on verse du chlorure d'hydrogène dans une dissolution d'un sel d'argent, il y a double décomposition parce que, par l'échange des radicaux, il peut se produire du chlorure d'argent insoluble :

$$O\begin{cases}AzO^2\\Ag\end{cases} + Cl,H = O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} + Cl,Ag.$$

Lorsqu'on verse du chlorure d'hydrogène dans une dissolution d'oxyde de silicium et de potassium, il y a double décomposition parce que, par l'échange des radicaux, il peut se former de l'oxyde de silicium insoluble ·

$$O^3\begin{cases}Si\\K^3\end{cases} + 3\,Cl,H = 3\,Cl,K + O^3\begin{cases}Si\\H^3\end{cases}$$

Le chlorure d'hydrogène fait la double décomposition avec presque tous les sulfures négatifs, il échange son hydrogène contre le métal du sulfure et on obtient du sulfure d'hydrogène et un chlorure qui, le plus souvent, possède une composition correspondante à celle du sulfure. Cette action exige, pour se produire, que le sulfure soit en poudre fine et que le chlorure d'hydrogène soit concentré et bouillant, et encore plusieurs sulfures négatifs bibasiques, entr'autres le sulfure de sulfostannyle, résistent à son action.

Le sulfure de sulfotitanyle, au contraire, est décomposé par le chlorure d'hydrogène concentré, en donnant lieu à du chlorure de chlorotitanyle :

$$S,Ti^2S + 4\,Cl,H = 2\,S\begin{cases}H\\H\end{cases} + Cl^2,Ti^2\,Cl^2$$

Les sulfures négatifs tribasiques du groupe arsénique ne sont pas attaqués par le chlorure d'hydrogène. Le sulfure d'antimonicum est dissout

à chaud par le chlorure d'hydrogène concentré qui le transforme en chlorure d'antimonicum :

$$S^3\begin{cases}Sb\\Sb\end{cases} + 6\,Cl,H = 3S\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2Cl^3,Sb.$$

Les autres sulfures négatifs ne sont pas attaqués par le chlorure d'hydrogène.

Les sulfures positifs sont généralement attaqués par le chlorure d'hydrogène, en donnant lieu à du sulfure d'hydrogène et à un chlorure correspondant au sulfure. L'action est plus ou moins vive suivant le degré de concentration du chlorure d'hydrogène : certains sulfures positifs ne sont attaqués que par le chlorure d'hydrogène concentré, d'autres ne sont pas décomposés.

Les sulfures solubles, c'est-à-dire les sulfures positifs des séries potassique et barytique, sont décomposés par le chlorure d'hydrogène, il se produit un chlorure et un dégagement de sulfure d'hydrogène :

$$S\begin{cases}K\\K\end{cases} + 2Cl,H = 2Cl,K + S\begin{cases}H\\H.\end{cases}$$

Les sulfures positifs monatomiques de la série ferrique se dissolvent avec une grande facilité dans le chlorure d'hydrogène même étendu. Les sulfures de cobaltosum et de nickelosum ne sont attaqués que lorsqu'ils ont été obtenus par la voie humide ; les sulfures préparés par voie sèche sont presqu'indécomposables. Les sulfures positifs monatomiques de la série stannique ne sont attaqués que s'ils sont réduits en poudre fine et si le chlorure d'hydrogène est concentré et bouillant ; cependant avec le sulfure de cadmium l'action a lieu à froid ; le sulfure de zinc, au contraire, ne s'y dissout que très-difficilement.

Le chlorure d'hydrogène n'exerce aucune action sur les sulfures monatomiques de la série cuivrique ; il faut en excepter le sulfure d'argent qui est transformé, par le chlorure d'hydrogène concentré et bouillant, en chlorure d'argent avec dégagement de sulfure d'hydrogène :

$$S\begin{cases}Ag\\Ag\end{cases} + 2Cl,H = 2Cl,Ag + S\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Les sulfures de la série platinique résistent à l'action du chlorure d'hydrogène.

Le chlorure d'hydrogène, même concentré et bouillant, n'attaque pas les sulfures positifs biatomiques.

Le chlorure d'hydrogène dissout un grand nombre de sulfures positifs triatomiques. Lorsqu'il est concentré et bouillant, il dissout les sulfures de la série aluminique, à l'exception du sulfure de zirconicum qui résiste

à son action et celui de thoricum qui n'est décomposé qu'incomplètement. Le sulfure de ferricum se dissout dans le chlorure d'hydrogène même étendu, il se produit du chlorure de ferrosum, un dégagement de sulfure d'hydrogène et un dépôt de soufre (§ 1493). Le sulfure de chromicum n'est attaqué que très-difficilement, et les sulfures triatomiques de la série platinique sont insolubles dans le chlorure d'hydrogène.

Les sursulfures sont aussi décomposés par le chlorure d'hydrogène, ils abandonnent d'abord du soufre pour se transformer en sulfures positifs lesquels sont attaqués par le chlorure d'hydrogène comme nous venons de le voir. Les sursulfures de fer et de cobalt ne sont pas attaqués par le chlorure d'hydrogène.

Le chlorure d'hydrogène réagit sur les sels sulfurés de la même manière que les oxydes négatifs, c'est-à-dire qu'il donnera lieu à un chlorure, et le sulfure négatif se précipite :

$$S^3\begin{cases}Sb\\K^3\end{cases} + 3\,Cl,H = 3Cl,K + S^3\begin{cases}Sb\\H^3\end{cases}$$

D'autres fois, il se produira un dégagement de sulfure d'hydrogène et un chlorure de chacun des deux radicaux du sel sulfuré. C'est ce qui arrivera lorsque, le sulfure négatif, séparé d'abord par la réaction précédente, est décomposé par le chlorure d'hydrogène, Ainsi, dans l'exemple précédent, l'hydrogène du chlorure d'hydrogène s'échange d'abord contre le radical positif du sel ; ensuite le chlorure d'hydrogène en excès réagit sur le sulfure d'antimonicum précipité, pour former du chlorure d'antimonicum et du sulfure d'hydrogène :

$$S^3\begin{cases}Sb\\H^3\end{cases} + 3\,Cl,H = Cl^3,Sb + 3S\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Nous avons, dans l'étude des différents genres de sels sulfurés, indiqué l'action du chlorure d'hydrogène sur chacun d'eux.

Les séléniures et les tellurures se comportent comme les sulfures avec le chlorure d'hydrogène.

Le chlorure d'hydrogène concentré agit, sur les matières organiques et surtout sur les matières végétales, de la même manière que l'oxyde de sulfuryle, il les noircit. Une petite quantité de matières organiques suffit pour colorer le liquide en jaune ; c'est à cette cause qu'est due la coloration du chlorure d'hydrogène du commerce. Le chlorure étendu d'eau n'agit pas sur ces mêmes matières.

§ 1645. *Usages.* — Le chlorure d'hydrogène est un réactif des plus employés en chimie ; on s'en sert dans les arts pour préparer le chlore pour le blanchiment.

§ 1646. Celui du commerce n'est pas pur, il contient du fer provenant

Digitized by Google

des appareils employés pour sa fabrication, de l'anhydride de bisulfuryle et du chlore ; on y a trouvé aussi de l'oxyde d'arsényle provenant de l'oxyde de sulfuryle qui a servi à sa fabrication. Sa densité est 1,17, il doit marquer 20° à l'aréomètre de Beaumé. L'anhydride de bisulfuryle provient de la réaction de l'oxyde de sulfuryle sur le goudron que contient toujours le sel marin. Voici comment on peut reconnaître la présen ce de ces corps dans le chlorure d'hydrogène :

1°. S'il est pur, quelques gouttes, évaporées sur une lame de platine, ne doivent laisser aucun résidu.

2°. Lorsqu'on l'étend d'un volume d'eau égal au sien, et qu'on y fait passer un courant de gaz sulfure d'hydrogène jusqu'à ce que l'on en sente l'odeur, si alors on bouche le flacon et qu'on abandonne la liqueur au repos pendant quelques jours, il ne doit pas se former de précipité jaune, ce qui attesterait la présence de l'arsenic.

3°. On y reconnaît l'oxyde de sulfuryle en y versant du chlorure de baryum qui y produit un précipité blanc d'oxyde de sulfuryle et de baryum.

4°. Si le liquide se colore en brun par l'addition de l'oxyde de sulfuryle et de ferrosum, c'est qu'il renferme de l'oxyde de nitryle.

5°. On décèle la présence de l'anhydride de bisulfuryle, en mélangeant du chlorure d'étain avec un peu de chlorure d'hydrogène, ce dernier se colore en brun au bout de quelque temps.

EAU RÉGALE.

§ 1647. Lorsqu'on fait un mélange de 1 volume d'oxyde de nitryle avec 3 volumes de chlorure d'hydrogène, on obtient une liqueur qui, au bout de quelque temps, devient jaune et répand une odeur de chlore et de nitryle. Si l'on chauffe le mélange, la réaction se fait instantanément. Ce liquide possède la propriété de dissoudre l'or, le platine et tous les métaux précieux qui sont inattaquables par le chlorure d'hydrogène et l'oxyde de nitryle séparément, et les fait passer à l'état de chlorures ; c'est ce qui lui a valu le nom d'*eau régale* ou *royale*. Il dissout aussi le soufre qu'il transforme en oxyde de sulfuryle, et tous les sulfures. L'eau régale jouit donc de la double propriété de chloruration et d'oxydation. La réaction, qui se passe lorsqu'on mélange le chlorure d'hydrogène et l'oxyde de nitryle, n'est pas encore bien connue, et elle a été l'objet des recherches de plusieurs savants.

D'après Dœvy, lorsqu'on verse du chlorure d'hydrogène dans l'oxyde de nitryle, il s'établit un commencement de réaction qui s'achève en chauffant, et qui donne lieu à du nitryle ou à de l'oxyde de binitryle, de l'eau et du chlore ;

$$2\,\text{Cl,H} + \text{O}\begin{cases}\text{AzO}^2\\ \text{AzO}^2\end{cases} = \frac{\text{Cl,Cl}}{\text{O}\begin{cases}\text{H}\\ \text{H}\end{cases}} + \text{AzO}^2,\text{AzO}^2$$

ou bien $$4\,\text{Cl,H} + \text{O}\begin{cases}\text{AzO}^2\\ \text{AzO}^2\end{cases} = \text{O}\begin{cases}\text{AzO}\\ \text{AzO}\end{cases} + \frac{2\,\text{Cl,Cl}}{2\text{O}\begin{cases}\text{H}\\ \text{H}\end{cases}}$$

D'après lui, la couleur jaune serait due aux produits nitreux et au chlore; la chloruration serait produite par le chlore et l'oxydation par le nitryle. Dœvy considère donc ce liquide comme un mélange qu'il appelle *acide hydro-chloroazotique*.

En 1842, M. Baudrimont reprit l'étude de Dœvy et annonça des faits nouveaux qu'il basait sur l'expérience suivante : Il plaça de l'eau régale dans un ballon A (fig. 30) qu'il chauffa au bain-marie à une température de 80° à 100; les vapeurs qui se dégageaient furent condensées dans un tube *t* plongeant dans un mélange frigorifique; enfin, les gaz se rendaient dans des flacons pleins d'air B. Il soumit ces gaz à un froid considérable et il obtint un liquide qu'il trouva être formé d'oxyde de binitryle et de chlore et qu'il appela *acide chloroazootique;* la réaction qui se passe est donc, d'après Baudrimont :

$$\text{O}\begin{cases}\text{AzO}^2\\ \text{AzO}^2\end{cases} + 4\,\text{Cl,H} = \text{Az}^2\text{O}^3\text{Cl}^4 + 2\,\text{O}\begin{cases}\text{H}\\ \text{H}\end{cases}$$

En 1847, Milon constata l'exactitude des faits observés par Baudrimont, et il observa qu'indépendamment du liquide qui se condense, il obtenait un dégagement abondant de chlore, il corrigea comme suit la formule de Baudrimont :

$$\text{O}\begin{cases}\text{AzO}^2\\ \text{AzO}^2\end{cases} + 6\,\text{Cl,H} = \text{Az}^2\text{O}^3\text{Cl}^4 + \frac{\text{Cl,Cl}}{5\text{O}\begin{cases}\text{H}\\ \text{H}\end{cases}}$$

Enfin, Guay-Lussac reprit aussi l'étude de Baudrimont et il modifia l'appareil comme suit :

Il plaça de l'eau régale dans un ballon A (fig. 31) chauffé au bain-marie. Les vapeurs vont se condenser en partie dans le flacon B, où elles déposent quelques gouttes de liquide, puis dans le flacon C où les gaz condensés sont d'un brun foncé. Les gaz se rendent ensuite dans un tube D, rempli de chlorure de calcium où ils se dessèchent; de là ils passent dans une ampoule E, plongée dans un mélange frigorifique, puis dans le flacon G, où ils sont jaunâtres. On termine l'appareil par un tube à boules contenant de l'eau pour juger de la rapidité du dégagement. Il a obtenu dans l'ampoule E un liquide brun, très-volatil, qui bout vers 7° en-dessous de zéro; il l'a analysé et il lui a trouvé pour composition

Digitized by Google

$Az^2O^2Cl^4$, il le nomma *acide hypochloroazotique*. Il remarqua qu'il se formait, à la fin de l'opération, un liquide renfermant moins d'oxygène dont la formule est représentée par $Az^2O\ Cl^4$ et qu'il appela *acide chloroazoteux*. Il en conclut que l'eau régale est un composé d'acide hypochloroazotique, d'eau et de chlore et que, lorsqu'on mélange du chlorure d'hydrogène avec de l'oxyde de nitryle, il se produit la réaction suivante :

$$O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right. + 6\,Cl,H = Az^2O^2Cl^4 + \frac{Cl,Cl}{3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}$$

L'eau régale agirait donc par le chlore qu'elle met en liberté. L'oxydation serait produite par l'acide hypochloroazotique et par le chlore en présence de l'eau.

Nous admettrons une autre théorie. Lorsqu'on fait réagir du chlorure d'hydrogène sur de l'oxyde de nitryle, l'hydrogène du premier s'échange contre le radical nitryle, pour former de l'eau et du chlorure de nitryle (Cl,AzO^2)

$$O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. + Cl,H = O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + Cl,AzO^2$$

C'est le chlorure de nitryle ainsi formé qui agirait comme agent de chloruration ou d'oxydation suivant que le corps mis en présence possède de l'affinité pour le chlore ou pour l'oxygène.

L'eau régale est le dissolvant le plus énergique. Il dissout tous les métaux à l'exception du titane, du tantale, de l'iridium et du rhodium. Dans cette action, il fait passer les métaux à l'état de chlorures ou bien il oxyde le métal, cela dépend de l'affinité de ce dernier pour le chlore ou l'oxygène et des quantités respectives de chlorure d'hydrogène et d'oxyde de nitryle qui entrent dans la composition de l'eau régale.

Le soufre, le sélénium et le tellure sont oxydés par l'eau régale et et transformés en oxydes de sulfuryle, de sélényle ou de telluryle.

Tous les autres métaux sont dissouts par l'eau régale à l'état de chlorures. Cependant les métaux, qui peuvent former des oxydes négatifs, pourront être oxydés par l'eau régale contenant un excès d'oxyde de nitryle ; ainsi : l'antimoine est transformé en oxyde d'antimonyle, le molybdène en oxyde de molybdyle. le tungstène en oxyde de tungstyle, l'étain en oxyde de stannyle. Si, au contraire, l'eau régale renferme un excès de chlorure d'hydrogène, ces mêmes métaux sont transformés en chlorures.

L'eau régale dissout le vanadium et le titane à l'état de chlorures ou d'oxyde de vanadyle ou de titanyle, suivant que le chlorure d'hydrogène ou l'oxyde de nitryle domine.

Le plomb, le mercure et l'argent sont transformés en chlorures insolubles.



Le platine et l'or s'y dissolvent a l'état de chlorures : le ruthénium est à peine attaqué ; l'iridium et le rhodium purs ne sont pas attaqués, mais s'ils renferment du platine ils s'y dissolvent parfaitement.

Les oxydes négatifs qui sont dissouts par le chlorure d'hydrogène, sont aussi dissouts à l'état de chlorures par l'eau régale contenant un excès de chlorure d hydrogène.

Tous les oxydes positifs sont dissouts à l'état de chlorures par l'eau régale.

L'eau régale agit sur les sels oxygénés de la même manière que le chlorure d'hydrogène

L'eau régale attaque tous les sulfures positifs, lorsqu'après les avoir pulverisés on les faire bouillir avec ce liquide Le métal s'oxyde complètement, le soufre devient oxyde de sulfuryle mais lentement. Le resultat final donne du metal dissout dans l'acide, un sel de nitryle excepté lorsqu'il peut se former un chlorure ou un sel de sulfuryle insoluble ou peu soluble. Ainsi, lorsqu'on fait bouillir du sulfure de plomb dans de l'eau régale, il se produit de l'oxyde de sulfuryle et de plomb insoluble$\left(O^2 \begin{cases} SO^2 \\ Pb^2 \end{cases}\right)$.

I. — DES CHLORURES NÉGATIFS.

§ 1618. Les chlorures négatifs dérivent du type chlorure d'hydrogène, en remplaçant l'hydrogène par un radical négatif.

Chaque oxyde négatif possède son chlorure négatif correspondant, nous les subdivisons donc comme eux en trois grandes catégories :

1°. Les *chlorures négatifs monatomiques.*
2°. Les *chlorures négatifs biatomiques.*
3°. Les *chlorures négatifs triatomiques.*

A un oxyde négatif monabasique correspond un chlorure monatomique ; à un oxyde négatif bibasique, un chlorure biatomique ; à un oxyde négatif tribasique, un chlorure triatomique.

On est loin de connaître les chlorures négatifs correspondant à tous les oxydes négatifs, mais on est autorisé à croire qu'ils existent et la place de chacun n'en sera pas moins marquée dans la série des chlorures négatifs.

Chacune des catégories citées plus haut sera subdivisée en séries homologues et chacune des séries en un certain nombre do groupes correspondant aux séries et aux groupes des oxydes négatifs.

Digitized by Google

I. — *CHLORURES NÉGATIFS MONATOMIQUES.*

§ 1649. Les chlorures négatifs monatomiques dérivent de 1 molécule de chlorure d'hydrogène en remplaçant l'hydrogène par un radical négatif. Ils sont peu nombreux, on n'en connaît que quelques-uns que nous rassemblons dans une même série appelée *série chlorique*.

SÉRIE CHLORIQUE.

§ 1650. Nous subdivisons cette série en trois groupes :

1°. Le *groupe brômique*.
2°. Le *groupe iodique*.
3°. Le *groupe cyanique*.

1°. — GROUPE BRÔMIQUE.

§ 1651. Ce groupe renferme un chlorure qui est :
Le *chlorure de brôme* = Cl,Br.

CHLORURE DE BRÔME.

§ 1652. On obtient ce composé en faisant passer un courant de chlore sur du brôme. C'est un liquide jaune-rougeâtre, d'une odeur forte, pénétrante. Il est très-volatil, et sa vapeur possède une couleur jaune foncé. Il est soluble dans l'eau et sa dissolution est jaune. En présence des bases puissantes, ce chlorure se décompose et on obtient un sel de brômyle, un brômure et un chlorure :

$$3\,Cl,Br + 3\,O\begin{cases}K\\K\end{cases} = O\begin{cases}BrO^2\\K\end{cases} + \frac{3\,Cl,K}{2\,Br,K}$$

2°. — GROUPE IODIQUE.

§ 1653. Le groupe iodique renferme deux chlorures :
a. — Le chlorure d'iode = Cl,Io.
b. — Le perchlorure d'iode = Cl^3,Io.

a. — CHLORURE D'IODE = Cl,Io.

§ 1654. On le prépare en faisant arriver un courant de chlore dans un vase contenant de l'iode en excès. C'est un liquide jaune, oléagineux, d'une odeur piquante. Il est soluble dans l'eau et l'alcool, et la dissolution est jaune, il attire l'humidité de l'air. L'éther le dissout aussi et il le sépare de sa dissolution aqueuse. Lorsqu'on évapore sa dissolution dans l'eau, il est décomposé en chlore qui se dégage et en iode qui colore la

liqueur en brun. Lorsqu'on traite le chlorure d'iode par l'ammoniaque, on obtient, d'après Mitscherlig, du chlorure d'ammonium et de l'azoture d'iode :

$$2\,Cl,Io + 3\,Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} = 2\,Cl,AzH^4 + Az\begin{cases}Io\\Io\\H\end{cases}$$

Ce composé est formé de :

Chlore	21,84
Iode.	78,16
	100,00

ou 1 atome de chlore et 1 atome iode.

b. — PERCHLORURE D'IODE.

§ 1655. On l'obtient comme le précédent, mais en saturant l'iode de chlore. Il contient :

Chlore	45,61
Iode	54,39
	100,00

ou 3 atomes de chlore et 1 atome d'iode.

Sa formule brute est donc Cl^3,Io.Cette formule est contraire aux lois de l'atomicité, car l'iode est monatomique : ce composé a été du reste fort peu etudié. On pourrait le considérer comme un chlorure du radical $IoCl^2$ et l'écrire Cl,$IoCl^2$.

C'est un corps solide jaune, déliquescent, qui fume à l'air en répandant une odeur de chlore et d'iode ; il est fusible par la chaleur. L'eau le décompose en chlorure d hydrogène et oxyde d'iodyle.

Lorsqu on traite ce composé par l'alcool absolu ou l'éther, il se décompose en chlorure d hydrogène, chlorure d'iode, et il se précipite de l'oxyde d'iodyle.

L'oxyde de sulfuryle précipite le perchlorure d'iode de sa dissolution aqueuse, sans altération. Le même phénomène se passe, si l'on verse de l'oxyde de sulfuryle dans de l'eau contenant du chlorure d hydrogène et de l'oxyde d'iodyle. Si l'on sature la dissolution aqueuse de perchlorure d'iode par de l'oxyde de carbonyle et de sodium, il se produit du chlorure de sodium et de l'oxyde d'iodyle et de sodium et il se précipite de l'iode Cette réaction s'expliquo facilement, car le perchlorure d iode est décomposé par l'eau en chlorure d hydrogène et oxyde d'iodyle.

3°. — GROUPE CYANIQUE.

§ 1656. Le groupe cyanique contient 3 chlorures qui ont une composition semblable, ils sont composés de :


Digitized by Google

Chlore	57,72
Cyanogène. . .	42,28
	100,00

soit 1 atome de chlore et 1 atome de cyanogène, ils sont donc représentés par la formule Cl,Cy. Les chimistes considèrent ces trois composés comme trois états isomériques possédant chacun des propriétés particulières. Le premier est gazeux, le second est liquide et le troisième est solide, nous les désignerons sous les noms de :

a. — *Chlorure de cyanogène gazeux.*
b. — *Chlorure de cyanogène liquide.*
c. — *Chlorure de cyanogène solide.*

a. — CHLORURE DE CYANOGÈNE GAZEUX.

§ 1657. On l'obtient en introduisant du cyanure de mercuricum bien sec et en poudre fine, dans un flacon rempli de chlore que l'on abandonne pendant douze heures dans un endroit obscur :

$$Cy,Hg + Cl,Cl = Cl,Hg + Cl,Cy.$$

C'est un gaz incolore, d'une odeur désagréable, d'une densité de 2,124. A un froid de — 18°, ou bien à la température ordinaire et à une pression de 4 atmosphères, il se solidifie et cristallise en longues aiguilles, qui entrent en fusion à — 15° et en ébullition à — 12°. Ce gaz est soluble dans l'eau, elle en dissout 25 fois son volume, l'alcool 100 fois et l'éther 50 fois. Le chlorure de cyanogène se combine avec l'ammoniaque gazeux pour former un composé qui a pour formule $\begin{matrix}Cl\\Az\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cy\\H\\H\\H\end{matrix}\right.$ (Bineau).

b. — CHLORURE DE CYANOGÈNE LIQUIDE.

§ 1658. On l'obtient comme le précédent, mais en exposant le flacon à la lumière solaire. C'est un liquide oléagineux, d'une odeur analogue à celle du chlore, insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool.

c. — CHLORURE DE CYANOGÈNE SOLIDE.

§ 1659. Le chlorure de cyanogène gazeux liquéfié par la pression dans un tube fermé aux deux bouts, se transforme, au bout de quelque temps, en chlorure de cyanogène solide. On le prépare encore en introduisant du cyanure d'hydrogène dans un flacon de chlore que l'on expose ensuite à la lumière solaire. On doit éviter l'emploi d'un excès de cyanure d'hydrogène :

$$Cy,H + Cl,Cl = Cl,Cy + Cl,H$$

Digitized by Google

Il cristallise en aiguilles blanches, d'une odeur désagréable, il est très-délétère. il possède une saveur faible; sa densité est de 1,32. Il fond à 140° et se volatilise à 190°; la densité de sa vapeur est de 6 39. Il est peu soluble dans l'eau froide, l'eau bouillante le décompose en chlorure d'hydrogène et oxyde de cyanogène :

$$3\,Cl,Cy \;+\; 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} \;=\; 3\,Cl,H \;+\; O^3\begin{cases}Cy^3\\H^3\end{cases}$$

Il est soluble dans l'alcool et l'éther; l'eau le précipite de cette dissolution. Il se combine au gaz ammoniaque pour former un composé qui a pour formule $\begin{matrix}Cl^3\\Az^2\end{matrix}\begin{cases}Cy^3\\H^2\\H^2\\H^2\end{cases}$

II. *DES CHLORURES NÉGATIFS BIATOMIQUES.*

§ 1660. Les chlorures négatifs biatomiques dérivent de 2 molécules de chlorure d'hydrogène (Cl^2,H^2) en remplaçant l'hydrogène par un radical négatif. Ils correspondent aux oxydes négatifs biatomiques et nous les divisons comme eux en quatre séries :

A. — La *série sulfurique.*
B. — La *série carbonique.*
C. — La *série chromique.*
D. — La *série stannique.*

A. — SÉRIE SULFURIQUE.

§ 1661. Les chlorures négatifs de cette série sont subdivisés en 3 groupes :

1°. — Le *groupe sulfurique.*
2°. — Le *groupe sélénique.*
3°. — Le *groupe tellurique.*

1°. — GROUPE SULFURIQUE.

§ 1662. Ce groupe renferme 4 chlorures négatifs dont 3 trouvent leur correspondant dans les oxydes négatifs biatomiques du groupe sulfurique, ce sont :

a. Le *protochlorure de soufre* S,SCl^2 qui ne correspond à aucun oxyde négatif.

b. Le *chlorure de chlorobisulfuryle* Cl^2,SCl^2, correspondant à l'anhydride de bisulfuryle O,SO.

c. Le *chlorure de chlorosulfuryle* Cl^2,SCl^4 qui correspond à l'anhydride de sulfuryle O,SO^2.

Digitized by Google

d. Le *sulfure de chlorosulfuryle* S,SCl^4 correspondant à l'anhydride de l'oxysulfure de sulfuryle, c'est-à-dire à S,SO^2.

e. Le *chlorure de sulfuryle* $= Cl^2,SO^2$.

On ne connaît pas de chlorures correspondant aux autres oxydes du groupe sulfurique.

Tous ces composés sont décomposés par l'eau, ils échangent leur chlore contre l'oxygène de l'eau pour former du chlorure d'hydrogène et les oxydes négatifs biatomiques du groupe sulfurique qui y correspondent.

a. — PROTOCHLORURE DE SOUFRE $= S,SCl^2$.

§ 1663. Nous le considérons comme un sulfure du radical SCl^2 qui correspond au radical bisulfuryle SO ; nous l'appelons donc *sulfure de chlorobisulfuryle.*

Ce composé est formé de :

Chlore	52,59
Soufre	47,41
	100,00

soit 2 atomes de chlore et 2 atomes de soufre.

§ 1664. *Préparation* — On le prépare par voie directe. On dégage du chlore dans un ballon A (fig. 32) ; on fait passer le gaz d'abord dans un flacon laveur B, puis à travers un tube C rempli de chlorure de calcium où il se dessèche. On le fait arriver ensuite dans une petite cornue en verre tubulée D renfermant du soufre et que l'un chauffe à une température supérieure à 100°. On fait arriver le gaz lentement sur le soufre fondu ; il se produit du protochlorure de soufre qui distille et va se condenser dans un récipient E refroidi. On arrête l'opération avant que tout le soufre soit transformé en chlorure. Le protochlorure de soufre ainsi obtenu contient toujours un excès de soufre que l'on sépare par une nouvelle distillation, le chlorure, plus volatil que le soufre, distille d'abord.

§ 1665. *Propriétés.* — Le protochlorure de soufre est un liquide jaune-rougeâtre, fumant à l'air, d'une odeur pénétrante, fétide. Sa densité est de 1,687 Il entre en ébullition à 138° et peut distiller sans altération, la densité de sa vapeur est 4,668. Le protochlorure de soufre dissout le phosphore et le soufre, et si la liqueur est saturée à chaud de ce dernier, elle dépose, par le refroidissement, de beaux cristaux de soufre. Le protochlorure de soufre n'est pas altéré par l'hydrogène et le sulfure d'hydrogène. Si l'on projette dans l'eau quelques gouttes de ce liquide, elles tombent d'abord au fond sous l'aspect d'une huile, puis elles se décomposent lentement, en donnant lieu à du chlorure d'hydrogène, de l'anhydride de bisulfuryle et un dépôt de soufre. Nous expliquons cette réaction, par une dou-

Digitized by Google

ble décomposition, en disant que le chlore s'échange avec l'oxygène de l'eau, et qu'il se produit un oxyde négatif correspond au chlorure, qui se dédouble aussitôt en anhydride de bisulfuryle et soufre :

$$4\,S,SCl^2 + 4\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 8\,Cl,H + \frac{2\,O,SO}{3\,S,S}$$

b. CHLORURE DE BICHLOROSULFURYLE $= Cl^2,SCl^2$.

§ 1666. Ce composé renferme :

Chlore	81,61
Soufre	18,39
	100,00

ou 4 atomes de chlore pour 1 atome de soufre.

On n'a pu l'isoler jusqu'aujourd'hui. M. Rose l'a signalé en combinaison avec quelques chlorures et notamment avec le chlorure de chlorostannyle, ce chlorure multiple a pour formule $Cl^6\left\{\begin{matrix}2\,SCl^2\\Sn^2Cl^2\end{matrix}\right.$.

c. CHLORURE DE CHLOROSULFURYLE $= Cl^2,SCl^4$.

§ 1667. Il contient :

Chlore	86,95
Soufre	13,05
	100,00

ou 6 atomes de chlore et 1 atome de soufre.

Ce composé n'a pas été non plus isolé ; M. Rose l'a obtenu en combinaison avec l'oxyde de sulfuryle constituant un composé qui a pour formule $\begin{matrix}O^5\\Cl^2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}5SO^2\\SCl^4\end{matrix}\right.$. Il le prépare en mélangeant le sulfure de chlorosulfuryle avec de l'oxyde de bioxysulfuryle et en distillant le mélange ; il se dégage d'abord de l'anhydride de bisulfuryle et de l'anhydride de sulfuryle, alors l'oxychlorure distille et il reste dans la cornue de l'oxyde de sulfuryle ordinaire. On sépare l'excès d'oxyde de sulfuryle de l'oxychlorure, par une seconde distillation.

d. — SULFURE DE CHLOROSULFURYLE $= S,SCl^4$.

§ 1668. Les chimistes l'appellent *bichlorure de soufre*. Il renferme

Digitized by Google

Chlore	68,93
Soufre	31 07
	100.00

soit 4 atomes de chlore et 2 atomes de soufre.

Il correspond à l'oxysulfure de sulfuryle. On le prépare comme le chlorure de chlorobisulfuryle, mais en saturant complètement le soufre de chlore, ce que l'on obtient en continuant le dégagement du gaz pendant plusieurs heures.

C'est un liquide rouge foncé, d'une odeur vive et pénétrante, d'une saveur forte, il cristallise par le froid ; sa densité est de 1,625. Lorsqu'on soumet ce corps à l'action de la chaleur, il abandonne d'abord le chlore en excès qui était en dissolution, mais vers 64° l'ébullition devient régulière ; la densité de sa vapeur est 3,549. Mais bientôt son point d'ébullition s'élève rapidement à 78°, il abandonne du chlore pour se transformer en un sulfure multiple $S^2\begin{cases}SCl^2\\SCl^4\end{cases}$. Le sulfure de chlorosulfuryle est décomposé par un grand nombre de corps. Un grand nombre de métaux le décomposent en donnant des chlorures et des sulfures ; avec le mercure la réaction est très-vive, la masse s'échauffe et il se produit un mélange de sulfure et de chlorure de mercuricum :

$$S,SCl^4 + 4Hg,Hg = 2S\begin{cases}Hg\\Hg\end{cases} + 4Cl,Hg$$

Il est aussi décomposé par l'eau, il se forme d'abord du chlorure d'hydrogène et de l'oxysulfure de sulfuryle :

$$S,SCl^4 + 3O\begin{cases}H\\H\end{cases} = 4Cl,H + \begin{matrix}O\\S\end{matrix}\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases}$$

Mais ce dernier se dédouble aussitôt en soufre et en anhydride de bisulfuryle ou en oxyde de sulfuryle :

$$\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} + \begin{matrix}O\\S\end{matrix}\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = \frac{2\,O.SO}{2O\begin{cases}H\\H\end{cases}} + S,S$$

$$\text{ou}\quad 3\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} + 3\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = \frac{4\,O^3\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases}}{2O\begin{cases}H\\H\end{cases}} + 4S,S$$

D'après Fordos et Gillis, si l'on opère à une basse température, il se produit de l'oxyde de pentathionyle et du chlorure d'hydrogène :

$$5Cl^2,S^2Cl^2 + 12O\begin{cases}H\\H\end{cases} = 2O^3\begin{cases}S^5O^4\\H^2.\end{cases} + 20Cl,H.$$

e. — CHLORURE DE SULFURYLE = Cl^2,SO^4.

§ 1669. Nous avons parlé de ce composé au § 382, dans l'action du chlore sur l'anhydride de bisulfuryle.

§ 1670. On connaît encore un composé de chlore et de soufre que l'on obtient en soumettant le sulfure de chlorosulfuryle à l'action d'une température de 78°, il perd du chlore pour se transformer en un liquide jaune, d'une odeur désagréable, que l'on considère comme une combinaison du protochlorure de soufre avec le sulfure de chlorosulfuryle et qui aurait pour formule $S^2 \begin{cases} SCl^2 \\ SCl^4 \end{cases}$.

2°. — GROUPE SÉLÉNIQUE.

§ 1671. Le groupe sélénique renferme des chlorures analogues aux chlorures du groupe sulfurique et qui s'obtiennent en remplaçant le soufre par une quantité équivalente de sélénium. Jusqu'aujourd'hui, on n'en connaît qu'un, correspondant au chlorure de chlorobisulfuryle et que nous appellerons :

CHLORURE DE CHLOROBISÉLÉNYLE = Cl^2,SCl^2.

§ 1672. On l'obtient en faisant passer un courant de chlore sur du sélénium, la masse s'échauffe et se convertit d'abord en un liquide brun, puis en une masse solide, blanche, qui est du chlorure de chlorobisélényle. Il est décomposé par la chaleur et il se dégage de l'anhydride de bisélényle que l'on peut condenser en petits cristaux.

Lorsqu'on sature ce chlorure avec du sélénium, à l'aide de la chaleur, il peut en absorber jusqu'à trois fois plus qu'il n'en contient, et il se transforme en un liquide jaune, translucide, qui est décomposé par l'eau en chlorure d'hydrogène et anhydride de bisélényle avec un dépôt de sélénium. Ce nouveau chlorure correspondrait donc au chlorure de soufre et aurait pour formule $Se,SeCl^2$.

3°. — GROUPE TELLURIQUE.

§ 1673. Le groupe tellurique renferme des chlorures analogues aux précédents, dont deux seulement sont connus, ce sont :

a. — Le *chlorure de chlorobitelluryle* = $Cl^2,TeCl^2$.
b. — Le *tellurure de chlorotelluryle* — $Te,TeCl^4$.

Digitized by Google

a. — CHLORURE DE CHLOROBITELLURYLE $= Cl^2,TeCl^2$.

§ 1674. On l'obtient en faisant passer un courant de chlore sur du tellure rédu t en poudre et que l'on chauffe; la réaction est très-vive. Il se produit un liquide noir qui devient rouge et puis jaune foncé au fur et à mesure qu'il absorbe du chlore ; on doit saturer complètement le tellure de gaz. Par le refroidissement, le chlorure cristallise et devient blanc.

Le chlorure de chlorobitelluryle est fusible, il bout en éclaboussant à une température assez élevée, et peut être distillé. Il est très-déliquescent, il se liquéfie à l'air en une liqueur jaune, limpide, qui se trouble et finit par se dessécher en un oxychlorure blanc, terreux, qui a pour formule $\begin{matrix} O^6 \\ Cl^2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} 6\,TeO \\ TeCl^2 \end{matrix}\right.$, et il se dégage du chlorure d'hydrogène. L'eau froide décompose le chlorure de chlorobitelluryle, mais l'eau bouillante le dissout sans altération, et par le refroidissement il se dépose des cristaux d'oxyde de bitelluryle mélangés d'oxychlorure. Le chlorure d'hydrogène le dissout sans altération, et si la quantité de chlorure d'hydrogène est assez grande, la dissolution peut être étendue d'eau sans qu'elle se trouble.

b. — TELLURURE DE CHLOROTELLURYLE $= Te,TeCl^4$.

§ 1675. On le prépare en distillant un mélange à poids égaux de chlorure de chlorobitelluryle et de tellure en poudre.

Le tellurure de chlorotelluryle est noir, très-fusible, volatil, et sa vapeur est jaune-rougeâtre ; sa poudre est jaune-verdâtre ; il est très-déliquescent. L'eau le décompose en oxyde de bitelluryle et chlorure d'hydrogène.

B. — SÉRIE CARBONIQUE.

§ 1676. La série carbonique ne renferme qu'un seul groupe : le *groupe carbonique*.

GROUPE CARBONIQUE.

§ 1677. Le groupe carbonique contient 5 chlorures :

a. — Le *chlorure de carbonyle* $= Cl^2CO$.
b. — Le *chlorure de chlorocarbonyle* $= Cl^2,C\,Cl^2$.
c. — Le *chlorure de chlorobicarbonyle* $= Cl^2,C\,Cl$.

d. — Le *chlorure de chlorotétracarbonyle* = Cl^2,C^4Cl^2.
e. — Le *chlorure de chloropentacarbonyle.* = Cl^2,C^5Cl^2.

Ce sont des composés organiques.

a. — CHLORURE DE CARBONYLE = Cl^2,CO.

§ 1678. *Synonymie.* — *Acide chloroxycarbonique.*

Le chlore et le carbonyle peuvent se combiner sous l'influence des rayons solaires. Pour obtenir cette combinaison, on fait le vide aussi complet que possible dans un ballon bien sec ; on y introduit du gaz carbonyle et du gaz chlore à volumes égaux ; on doit avoir soin de faire ce mélange dans une chambre éclairée par une bougie. Si l'on expose ce mélange aux rayons solaires, la combinaison se fait instantanément et la couleur verdâtre du chlore disparaît complètement. La combinaison s'opère aussi, mais plus lentement, à la lumière diffuse.

On obtient également le chlorure de carbonyle, en faisant passer du gaz carbonyle à travers du chlorure de chlorantimonyle ($Cl^3,SbCl^2$) ; ce dernier est ramené à l'état de chlorure d'antimonicum (Cl^3,Sb) et le gaz chlorure de carbonyle se dégage.

Propriétés. — Le chlorure de carbonyle est un gaz incolore, d'une odeur suffocante qui excite le larmoiement. Nous en avons parlé au § 282. Nous ajouterons qu'il absorbe le gaz ammoniaque sec avec énergie en donnant une masse blanche qui est un mélange de chlorure d'ammonium et d'urée :

$$Cl^2,CO \;+\; 4\,Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} \;=\; 2\,Cl,AzH^4 \;+\; Az^2\begin{cases}CO\\H^2\\H^2\end{cases}$$

chlorure d'ammonium — urée

b. — CHLORURE DE CHLOROCARBONYLE = $Cl^2,C\,Cl^2$.

§ 1679. Ce corps a été découvert par Régnault, qui l'a nommé *perchlorure de carbone*, il contient :

Chlore	92,21
Carbone. . . .	7,79
	100,00

soit 4 atomes de chlore et 1 atome de carbone.

On l'obtient par l'action du chlore sur le chloroforme. On place ce dernier dans une cornue tubulée, par la tubulure de laquelle on fait passer un courant de chlore, et on chauffe légèrement pour favoriser la réaction; le chlorure de chlorocarbonyle va se condenser dans un récipient adapté à la cornue. On distille la liqueur à plusieurs reprises dans un courant

de chlore jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de chlorure d'hydrogène. Alors on l'agite avec du mercure pour enlever le chlore et on le distille.

C'est un liquide incolore, d'une odeur vive, d'une densité de 1,6, qui bout à 78° sans altération, mais qui se décompose à la chaleur rouge en chlore et chlorure de chlorotétracarbonyle. La potasse et le sulfure de potassium hydrate ne le décomposent pas ; mais avec l'anhydride de bisulfuryle, il donne un composé solide qui a pour formule $Cl^2\left\{\begin{matrix}O\left\{SO\right.\\ CCl^2\end{matrix}\right.$

c. — CHLORURE DE CHLOROBICARBONYLE = Cl^2,CCl.

§ 1680. *Synonymie.* — *Sesquichlorure de carbone.* Il est composé de :

Chlore	89,87
Carbone. . . .	10,13
	100,00

soit 3 atomes de chlore et 1 atome de carbone.

On peut le préparer par plusieurs procédés :

1°. En saturant de chlore le carbure bihydrique.

2°. En décomposant à 300° l'oxyde de chloréthyle, il se dédouble en chlorure de bicarbonyle et aldéhyde chlorée :

$$O\left\{\begin{matrix}C^2Cl^5\\ C^2Cl^5\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}C^2Cl^5\\ C^2Cl^5\end{matrix}\right. = 4\,Cl^2,C\,Cl + 2\,O\left\{\begin{matrix}C\,Cl^2\\ C\,Cl^2\end{matrix}\right.$$

3°. En faisant réagir à la lumière un excès de chlore sur de l'oxyde de sulfuryle et d'éthyle $\left(O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\ 2(C^2H^5)\end{matrix}\right.\right)$.

Le chlorure de chlorobicarbonyle se présente en cristaux incolores, d'une odeur de camphre, d'une densité de 2. Le chlorure de chlorobicarbonyle fond à 160°, il bout à 185°, la densité de sa vapeur est 8.157, il peut être distillé. Il est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'alcool et l'éther et l'eau le précipite de cette dissolution.

Il est décomposé par un grand nombre de métaux à l'aide de la chaleur; avec l'iode, le soufre et le phosphore il se transforme en chlorure de chlorocarbonyle; avec les autres métaux on obtient du carbone et un chlorure du métal réagissant.

d. — CHLORURE DE TÉTRACARBONYLE = $Cl^3C^4Cl^3$.

§ 1681. *Synonymie.* — *Souschlorure de carbone*; il renferme :

Digitized by Google

Chlore	78,71
Carbone. . . .	21,29
	100,00

ou 4 atomes de chlore et 4 atomes de carbone.

On l'obtient en faisant passer à travers un tube chauffé au rouge les vapeurs des trois chlorures précédents, il se dégage du chlore et il va se déposer dans la partie froide du tube des aiguilles blanches, que l'on purifie en les dissolvant dans l'éther et en les soumettant à une seconde distillation. Le chlorure de chlorotétracarbonyle est insoluble dans l'eau, il entre en ébullition à une température élevée ; il est décomposé à la chaleur blanche en chlore et carbone.

e. — CHLORURE DE CHLOROPENTACARBONYLE = Cl^2,C^5Cl^2.

§ 1682. Il renferme :

Chlore	70,29
Carbone. . . .	29,71
	100,00

ou 4 atomes de chlore et 5 atomes de carbone.

On l'obtient, d'après Laurent, en soumettant la naphtaline à l'action du chlore en excès :

$$C^{10}H^8 + 8\,Cl,Cl = 2\,Cl^2,C^5Cl^2 + 8\,Cl,H.$$

naphtaline.

On distille le produit, on le fond et on le soumet de nouveau à l'action du chlore en excès à l'aide de la chaleur. On traite la masse par l'éther, on dissout le résidu dans l'huile de pétrole bouillante et, par le refroidissement, il se dépose des aiguilles de chlorure de chloropentacarbonyle, fusibles à 172° et volatiles sans décomposition.

C. — SÉRIE CHROMIQUE.

§ 1683. Nous subdivisons la série chrômique en 6 groupes de chlorures négatifs :

1°. — Le *groupe chromique*.
2°. — Le *groupe vanadique*.
3°. — Le *groupe molybdique*.
4°. — Le *groupe tungstique*.
5°. — Le *groupe manganique*.
6°. — Le *groupe ferrique*.

Digitized by Google

On ne connait pas de chlorures correspondant aux oxydes négatifs bibasiques du groupe ferrique.

1. — GROUPE CHROMIQUE.

§ 1684. Le groupe chrômique contient un chlorure correspondant à l'oxyde de chrômyle, c'est :

Le chlorure de chrômyle = Cl^2,Cr^2O^2.

CHLORURE DE CHRÔMYLE = Cl^2,Cr^2O^2.

§ 1685. Berzélius le nomme *chloride chrômique*. Rose, qui l'a analysé, a trouvé pour sa composition :

Chlore	45,64
Oxygène . . .	20,58
Chrôme	33 78
	100,00

ce qui correspond à 2 atomes de chlore, 2 atomes d'oxygène et 2 atomes de chrôme ; nous considérons ce composé comme du chlorure de chrômyle (Cl^2,Cr^2O^2).

On le prépare en fondant, dans un creuset, un mélange de 8,16 parties d'oxyde de chrômyle, de potassium et d hydrogène $O^2\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\K\\H\end{matrix}\right.$ et 5 parties de chlorure de sodium (Cl,Na) bien desséché. On concasse la masse que l'on introduit dans une cornue en verre munie d'un récipient, on verse par-dessus 15 parties d'oxyde de sulfuryle concentré et on chauffe doucement. Le chlorure de chrômyle va se condenser dans le récipient en un liquide rouge, très-volatil, qui répand à l'air une fumée rouge. Lorsqu'on fait passer sa vapeur dans un tube chauffé au rouge, il est décomposé en chlore, oxygène et oxyde de chrômyle qui se dépose en cristaux noirs, brillants, dans la partie froide du tube. L'eau décompose le chlorure de chrômyle en oxyde de chromylo et chlorure d'hydrogène qui restent en solution, la réaction est très vive :

$$Cl^2,Cr^2O^2 + 2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\H^2\end{matrix}\right. + 2Cl,H$$

Si l'on évapore cette dissolution, il se dégage des vapeurs acides d'un jaune-rougeâtre et il reste une masse brune qui renferme du chlorure et de l'oxyde de chrômyle.

Le chlorure de chrômyle est décomposé par le soufre, le phosphore et le mercure, avec le phosphore il se produit uno détonation ; le carbone ne le décompose pas. Il dissout le chlore et l'iode.

Digitized by Google

2. — GROUPE VANADIQUE.

§ 1686. Le groupe vanadique renferme un chlorure qui correspond à l'oxyde de vanadyle et qui est :

Le *chlorure de chlorovanadyle* — Cl^2,Vd^2Cl^4

CHLORURE DE CHLOROVANADYLE = Cl^2,Vd^2Cl^4.

§ 1687. Ce composé contient :

Chlore	60,87
Vanadium . . .	39,13
	100,00

ou 6 atomes de chlore et 2 atomes de vanadium.

On le prépare en faisant passer un courant de chlore sur un mélange d'oxyde de vanadosum et de charbon chauffé au rouge et en condensant les vapeurs de chlorure. On lui enlève l'excès de chlore qu'il contient en le soumettant à un courant d'air désséché par le chlorure de calcium jusqu'à ce que l'air qui a passé à travers le chlorure ne possède pas l'odeur de chlore.

Le chlorure de chlorovanadyle est un liquide jaune qui répand à l'air des fumées jaunes lesquelles déposent de l'oxyde de vanadyle et il reste à la fin un chlorure qui contient moins de chlore. Le chlorure de chlorovanadyle bout à 100°, il est très-volatil. Il est soluble dans l'eau et cette dissolution dégage l'odeur de chlore et si on la chauffe, elle perd du chlore et il reste du chlorure de vanadicum Cl^2,Vd. L'alcool absolu décompose le chlorure de chlorovanadyle, il se forme de l'éther et le liquide, qui était rouge, devient vert puis bleu. Le potassium peut être conservé dans le chlorure liquide, mais il brûle dans sa vapeur. Il absorbe le gaz ammoniaque avec dégagement de chaleur, et si on fait passer ce gaz sur du chlorure de chlorovanadyle chauffé, il se décompose en dessous du rouge, il se produit du chlorure d'ammonium, de l'azote et le vanadium est réduit :

$$8Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + Cl^2,Vd^2Cl^4 = 6\,Cl,AzH^4 + \frac{Az,Az}{Vd,Vd}$$

Le chlorure d'hydrogène dissout le chlorure de chlorovanadyle, la dissolution est rouge et répand l'odeur de chlore.

3. — GROUPE MOLYBDIQUE.

§ 1688. Le groupe molybdique renferme un chlorure correspondant à l'oxyde de molybdyle, c'est :

Le *chlorure de chloromolybdyle* = Cl^2,Mo^2Cl^4

Digitized by Google

CHLORURE DE CHLOROMOLYBDYLE $= Cl^2,Mo^2Cl^4$.

§ 1689. Il renferme :

Chlore	68.94
Molybdène. . .	31.06
	100.00

ou 6 atomes de chlore et 2 atomes de molybdène.

On l'obtient en faisant passer un courant de chlore sur de l'oxyde de molybdicum que l'on chauffe légèrement, il se produit de l'oxyde de molybdyle et du chlorure de chloromolybdyle qui se condense en paillettes jaunâtres, infusibles et cependant volatiles, très-solubles dans l'eau et l'alcool, d'une saveur astringente.

4. — GROUPE TUNGSTIQUE.

§ 1690. Ce groupe contient un chlorure analogue au précédent :
Le *chlorure de chlorotungstyle* $= Cl^2,Tg^2Cl^4$.

CHLORURE DE CHLOROTUNGSTYLE $= Cl^2,Tg^2Cl^4$.

§ 1691. Il est composé de :

Chlore	53,65
Tungstène . . .	46,35
	100,00

soit 6 atomes de chlore et 2 atomes de tungstène.

On l'obtient comme le précédent en faisant passer un courant de chlore sur de l'oxyde de tungsticum chauffé légèrement, il se produit de l'oxyde de tungstyle et du chlorure de chlorotungstyle qui va se condenser en paillettes blanches, infusibles, volatiles, d'une odeur forte. Ce chlorure est décomposé par l'eau en oxyde de tungstyle et chlorure d'hydrogène, sa vapeur éprouve cette décomposition de la part de l'humidité de l'air, et l'oxyde de tungstyle se dégage en fumée blanche.

5. — GROUPE MANGANIQUE.

§ 1692. Nous rangeons dans le groupe manganique un chlorure correspondant à l'oxyde de permanganyle, c'est ;
Le *chlorure de chloropermanganyle* $= Cl^2,Mn^4Cl^{12}$
On ne connaît pas de chlorure correspondant à l'oxyde de manganyle.

CHLORURE DE CHLOROPERMANGANYLE $= Cl^2,Mn^4Cl^{12}$.

§ 1693. Il est composé de :

Chlore	81,88
Manganèse. . .	18,12
	100,00

ou 14 atomes de chlore pour 4 atomes de manganèse.

Digitized by Google

D'après Dumas, on l'obtient en chauffant légèrement dans une cornue un mélange d'oxyde de permanganyle et de potassium, d'oxyde de sulfuryle concentré et de chlorure de potassium ou de sodium, ou bien un mélange d'oxyde de permanganyle et de potassium et de chlorure d'hydrogène. L'oxyde de sulfuryle réagit d'abord sur le chlorure de sodium pour former du chlorure d'hydrogène. Ce dernier, en présence de l'oxyde de permanganyle et de potassium, donne de l'oxyde de potassium et du chlorure de chloropermanganyle :

$$O^2\left\{\begin{matrix} Mn^4O^6 \\ K^2 \end{matrix}\right. + 14\,Cl,H = \frac{2\,O\left\{\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right.}{6\,O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.} + Cl^2,Mn^4Cl^{12}$$

Le chlorure de chloropermanganyle est un gaz d'un vert-brunatre, qui ne se liquéfie qu'à 15° en-dessous de zéro en un liquide verdâtre qui répand, à l'air humide, une fumée résultant de l'action décomposante de l'eau. L'eau le décompose en chlorure d'hydrogène et oxyde de permanganyle :

$$Cl^4,Mn^4Cl^{12} + 8\,O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right. = 14\,Cl,H + O^2\left\{\begin{matrix} Mn^4O^6 \\ H^2 \end{matrix}\right.$$

D. — SÉRIE STANNIQUE.

§ 1694. Nous subdivisons la série stannique en 7 groupes correspondant aux groupes des oxydes négatifs bibasiques de la même série, savoir :

1°. Le *groupe stannique*.
2°. Le *groupe titanique*.
3°. Le *groupe tantalique*.
4°. Le *groupe plombique*.
5°. Le *groupe néobique*.
6°. Le *groupe pélopique*.
7°. Le *groupe ilménique*.

Les trois premiers groupes sont seul connus.

1°. — GROUPE STANNIQUE.

§ 1695. Ce groupe renferme un chlorure correspondant à l'oxyde de stannyle, c'est :

Le *chlorure de chlorostannyle* = Cl^2,Sn^2Cl^2.

CHLORURE DE CHLOROSTANNYLE = Cl^2,Sn^2Cl^2.

§ 1696. *Synonymie.* — *Bichlorure d'étain, chloride stannique.* Il renferme:

Chlore	54,61
Etain	45,39
	100,00

ou 4 atomes de chlore et 2 atomes d'étain.

§ 1697. *Préparation.* — On peut préparer le chlorure de chlorostannyle par voie sèche ou par voie humide. Lorsqu'on projette de la limaille d'étain dans un flacon rempli de chlore sec, elle prend feu et se transforme en chlorure de chlorostannyle. Lorsqu'on veut en préparer une certaine quantité, on place l'étain dans une cornue tubulée que l'on chauffe légèrement, et munie d'un récipient refroidi. On fait arriver par la tubulure un courant de chlore sec sur l'étain, le chlorure distille et va se condenser dans le récipient. Le liquide obtenu est coloré en jaune par du chlore dont on le débarasse en l'agitant avec de la limaille d'étain et en le soumettant à une nouvelle distillation. On peut encore préparer le chlorure de chlorostannyle en distillant dans une cornue de verre un mélange de 1 partie de limaille d'étain et 5 parties de chlorure de mercuricum : celui-ci est décomposé en mercure et chlore qui se combine à l'étain.

On peut préparer le chlorure de chlorostannyle par voie humide, en dissolvant l'étain, à une douce chaleur, dans une eau régale renfermant un excès de chlorure d'hydrogène, il renferme alors 5 molécules d'eau de cristallisation et il constitue le chlorure hydraté.

§ 1698. *Propriétés.* — Le chlorure de chlorostannyle anhydre est un liquide incolore, d'une odeur forte, qui répand à l'air des fumées blanches provenant de ce qu'il absorbe l'humidité de l'air pour former un liquide moins volatil qui se condense, c'est ce qui lui a valu le nom de *liqueur fumante de Libavius*. Sa densité est de 2, 28. Il bout à 120°, il est très-volatil et facile à distiller, la densité de sa vapeur est 9,1997, d'après Dumas. Lorsqu'on le traite par un tiers de son poids d'eau, il s'y combine pour former un chlorure hydraté qui a pour formule $Cl^2\,Sn^2Cl^2 + 5O\begin{cases}H\\H\end{cases}$ et qui se dépose en cristaux blancs ; mais si on ajoute une plus grande quantité d'eau, il se décompose en chlorure d'hydrogène et oxyde de stannyle :

$$Cl^2,Sn^2Cl^2 + 3O\begin{cases}H\\H\end{cases} = 4\,Cl,H + O^2\begin{cases}Sn^2O\\H^2\end{cases}$$

La chaleur lui fait subir la même décomposition, alors c'est l'eau combinée au chlorure qui réagit. D'après Lewy, le chlorure hydraté peut perdre 3 molécules d'eau par la dessication dans le vide. On peut lui enlever complètement son eau, en le chauffant avec de l'anhydride de phosphoryle ou de l'oxyde de sulfuryle concentré. L'alcool décom-

Digitized by Google

pose le chlorure de chlorostannyle avec dégagement de chaleur, il se forme de l'éther et du chlorure de stannyle (Cl^2,Sn^2O)

$$2\,O\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right. + Cl^2,Sn^2Cl^2 = O\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right. + \frac{Cl^2.Sn^2O}{2\,Cl,H}$$

D'après Dumas, le chlorure de chlorostannyle absorbe le gaz sulfure d'hydrogène pour donner un liquide qui, par la distillation, abandonne du chlorure de chlorostannyle et laisse de l'anhydrosulfure de sulfostannyle; l'eau en sépare aussi de l'anhydrosulfure de sulfostannyle insoluble et dissout du chlorure de chlorostannyle ; la réaction est la suivante :

$$Cl^2,Sn^2Cl^2 + 2\,S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 4\,Cl,H + S,Sn^2S$$

Le chlorure de chlorostannyle se dissout dans le chlorure d'hydrogène, mais si l'on ajoute un excès de ce dernier, il se produit un précipité blanc de chlorure de stannyle, l'eau est donc décomposée :

$$Cl^2,Sn^2Cl^2 + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2\,Cl,H + Cl^2,Sn^2O$$

Chlorure de stannyle.

D'après Rose, lorsqu'on expose pendant quelque temps à un froid considérable un mélange de chlorure de chlorostannyle et de sulfure de chlorosulfuryle, les deux composés se combinent et la combinaison est cristalline, jaune.

Le chlorure de chlorostannyle absorbe le gaz ammoniaque pour former un composé incolore, pulvérulent, volatil sans décomposition, que l'eau décompose après quelque temps. D'après Rose, ce composé aurait pour formule $\begin{matrix}Cl^2\\Az^4\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Sn^2Cl^2\\H^{12}\end{matrix}\right.$.

Le chlorure de chlorostannyle se combine à un grand nombre de corps organiques, ainsi sa combinaison avec l'éther sulfurique a pour formule $\begin{matrix}O\\Cl^2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}2\,C^2H^5\\Sn^2Cl^2\end{matrix}\right.$ (Kuhlmann et Lewy). Le chlorure de chlorostannyle peut former des chlorures multiples avec les chlorures positifs.

2°. — GROUPE TITANIQUE.

§ 1699. Ce groupe renferme un chlorure analogue au précédent, c'est le *chlorure de chlorotitanyle* = Cl^2,Ti^2Cl^2.

CHLORURE DE CHLOROTYTANYLE = Cl^2,Ti^2Cl^2.

§ 1700. *Synonymie*. — *Perchlorure de titane, chlorure titanique*. Il renferme :

Chlore	26,19
Titane	73,81
	100,00

ou 4 atomes de chlore et 2 atomes de titane.

On le prépare en faisant passer un courant de chlore sur un mélange d'oxyde de titanyle et de charbon chauffé au rouge. Le chlorure se condense en un liquide incolore, d'une odeur de chlore qu'il contient en excès et dont on le debarasse en l'agitant avec du mercure et en le distillant de nouveau. Le chlorure de chlorotitanyle ressemble au chlorure de chlorostannyle, il fume à l'air, il bout à 135° et la densité de sa vapeur est 6,836. Il se combine à l'eau et la réaction est très-vive, il absorbe l'humidité de l'air pour donner un chlorure hydraté qui cristallise. Une grande quantité d'eau le décompose en chlorure d'hydrogène et oxyde de titanyle. Il se comporte comme le chlorure de chlorostannyle, aiusi il forme avec le gaz ammoniaque un composé blanc, pulvérulent, qui a pour formule $\begin{matrix} Cl^2 \\ Az^4 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Ti^2Cl^2 \\ H^{12} \end{matrix}\right.$; il donne avec le sulfure de chlorosulfuryle une substance cristalline; enfin, il se combine aux chlorures positifs pour former des chlorures multiples.

3°. — GROUPE TANTALIQUE.

§ 1701. Le groupe tantalique renferme un chlorure analogue aux précédents, c'est le *chlorure de chlorotantalyle* = Cl^2,Ta^2Cl^2.

CHLORURE DE CHLOROTANTALYLE = Cl^2,Ta^2Cl^2.

§ 1702. Il est composé de :

Chlore	63,41
Tantale	36,59
	100,00

ou 4 atomes de chlore et 2 atomes de tantale.

On l'obtient en faisant passer un courant de chlore sur du tantale chauffé au rouge, il se dégage un gaz jaunâtre qui va se condenser en une substance pulvérulente, blanche. Ce chlorure est décomposé par l'eau; au contact de ce liquide, il fait entendre un bruit analogue à celui d'un fer rouge qu'on y plongerait; il se produit du chlorure d'hydrogène qui se dissout et de l'oxyde de tantalyle qui se dépose en grande partie :

$$Cl^2,Ta^2Cl^2 + 5\,O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right. = 4\,Cl,H + O^2\left\{\begin{matrix} Ta^2O \\ H^2 \end{matrix}\right.$$

Digitized by Google

III. — *DES CHLORURES NÉGATIFS TRIATOMIQUES.*

§ 1703. Les chlorures négatifs triatomiques dérivent de 3 molécules de chloruro d'hydrogène, en substituant à l'hydrogène un radical négatif. Ils correspondent aux oxydes négatifs tribasiques, et nous les divisons comme eux en 3 séries :

A. — La *série phosphorique*.
B. — La *série borique*.
C. — La *série platinique*.

A. — SÉRIE PHOSPHORIQUE.

§ 1704. Nous subdivisons la série phosphorique en 3 groupes :

1°. Le *groupe phosphorique*.
2°. Le *groupe arsenique*.
3°. Le *groupe antimonique*.

1°. — GROUPE PHOSPHORIQUE.

§ 1705. Nous rangeons dans ce groupe 4 chlorures dont 2 correspondent à l'oxyde de phosphoryle et à l'oxyde de phosphoricum, et qui sont :

a. — Le *chlorure de chlorophosphoryle* = $Bl^3,Ph\ Cl^2$.
b. — Le *chlorure de phosphoricum* = Cl^3,Ph.
c. — Le *chlorure de phosphoryle* = Cl^3,PhO.
d. — Le *chlorure de sulfophosphoryle* = Cl^3,PhS.

a. — CHLORURE DE CHLOROPHOSPHORYLE = $Cl^3,Ph\ Cl^2$.

§ 1706. On le connaît généralement sous les noms de *perchlorure de phosphore, chloride phosphorique*.

Il est composé de :

Chlore	14,87
Phosphore . . .	85,13
	100,00

ou 5 atomes de chlore et 1 atome de phosphore.

§ 1707. *Préparation.* — Pour l'obtenir, on introduit, dans un flacon rempli de chlore, une petite capsule contenant un morceau de phosphore que l'on a préalablement enflammé.

On le prepare aussi au moyen de l'appareil que nous avons décrit § 1664, pour la préparation du protochlorure de soufre, en remplaçant le soufre par du phosphore. Lorsque tout l'air a été chassé de l'appareil par le chlore, on chauffe doucement la cornue avec une lampe à

alcool pour enflammer le phosphore. Pour éviter la rupture de la cornue par suite de l'élévation de température on y met une couche de sable sur laquelle on place le phosphore. Il faut avoir soin que le chlore soit toujours en excès, et arrêter l'opération avant que tout le phosphore ne soit brûlé.

§ 1708. *Propriétés.* — Le chlorure de chlorophosphoryle est une substance blanche, cristalline qui bout à 148°, son point de fusion en est très-rapproché de sorte, qu'à la pression ordinaire, il passe brusquement de l'état solide à l'état gazeux : mais on peut le liquéfier en le fondant dans un tube fermé, la pression de sa vapeur augmente son point d'ébullition. Tous les corps qui ont de l'affinité pour le chlore le décomposent, ils s'emparent du chlore et mettent le phosphore à nu. Il est décomposé par l'eau, et il se produit un dégagement de chaleur suffisant pour vaporiser de l'eau ; le résultat de cette réaction est du chlorure d'hydrogène et de l'oxyde de phosphoryle :

$$Cl^3,PhCl^2 \;+\; 4\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \;=\; 5\,Cl,H \;+\; O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\H^3\end{matrix}\right.$$

Lorsqu'on fait réagir la vapeur d'eau sur le chlorure de chlorophosphoryle, il se produit du chlorure de phosphoryle Cl^3,PhO (Wurtz). C'est un liquide incolore d'une odeur forte, d'une densité de 1,7, qui fume à l'air. Lorsqu'on le projette dans l'eau, il tombe d'abord au fond, puis il s'y dissout avec dégagement de chaleur et se décompose en chlorure d'hydrogène et oxyde de phosphoryle :

$$Cl^3,PhO \;+\; 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \;=\; 3\,Cl,H \;+\; O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\H^3\end{matrix}\right.$$

D'après Serullas, lorsqu'on fait passer un courant de sulfure d'hydrogène sur du chlorure de chlorophosphoryle, on obtient un liquide jaunâtre qui bout à 120° et qui n'est pas décomposé par l'eau et qui est du chlorure de sulfophosphoryle Cl^3,PhS. En présence des alcalis ils donnent lieu à un chlorure et à de l'oxyde de sulfophosphoryle et du métal alcalin :

$$Cl^3,PhS \;+\; 3\,O\left\{\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right. \;=\; 3\,Cl,Na \;+\; O^3\left\{\begin{matrix}PhS\\Na^3\end{matrix}\right.$$

Suivant Gerhardt, lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniaque bien desséché sur du chlorure de chlorophosphoryle, il se dégage du chlorure d'hydrogène, et il reste un mélange de chlorure d'ammonium et d'une substance qu'il appelle *chloroxydure de phosphore* et auquel nous donnons la formule $\begin{matrix}Cl^3\\Az^2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Ph\\H^4\end{matrix}\right.$

b. — CHLORURE DE PHOSPHORICUM = Cl^3,Ph

§ 1709. Il est encore appelé *protochlorure de phosphore, chloride phosphoreux.* Il contient :

Chlore	22,55
Phosphore . . .	77,45
	100,00

ou 3 atomes de chlore et 1 atome de phosphore.

On le prépare comme le précédent, mais en ayant soin que le chlore se trouve toujours dans une atmosphère de phosphore en excès, ce que l'on obtient en maintenant la cornue à une température peu inférieure à celle de l'ébullition du phosphore. Le chlorure de phosphoricum se condense dans le récipient, le liquide distillé renferme toujours du phosphore en excès que l'on sépare par une nouvelle distillation. Le chlorure de phosphoricum est un liquide incolore, qui fume à l'air, d'une odeur forte désagréable. Sa densité est 1,45. Il bout à 78° et la densité de sa vapeur est 4,742. Au contact d'un corps enflammé il s'enflamme. Lorsqu'on le verse dans l'eau, il tombe d'abord au fond, puis il ne tarde pas à se décomposer en donnant lieu à du chlorure d'hydrogène et de l'oxyde de phosphoricum :

$$Cl^3,Ph + 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} = 3\,Cl,H + O^3\begin{cases}Ph\\H^3\end{cases}$$

2°. — GROUPE ARSÉNIQUE.

§ 1710. Le groupe arsénique renferme 2 chlorures analogues aux chlorures du groupe phosphorique :

a. Le *chlorure de chlorarsényle* = $Cl^3,AsCl^2$.
b. — Le *chlorure d'arsénicum* = Cl^3,As.

a. — CHLORURE DE CHLORARSÉNYLE = $Cl^3,AsCl^2$.

§ 1711. On n'a pu l'obtenir jusqu'aujourd'hui.

b. — CHLORURE D'ARSÉNICUM = Cl^3,As.

§ 1712. Ce chlorure renferme :

Chlore	41,32
Arsénic	58 68
	100,00

ou 3 atomes de chlore et 1 atome d'arsenic.

On l'obtient par la combustion de l'arsénic dans le gaz chlore, on opè-

Digitized by Google

re comme pour la préparation du chlorure de chlorophosphoryle. Le chlorure d'arsénicum est un liquide incolore, très-dense, qui fume à l'air. Il bout à 132°. Il dissout le soufre et le phosphore à l'aide de la chaleur, et ces deux corps cristallisent par le refroidissement. L'eau le décompose en chlorure d'hydrogène et oxyde d'arsénicum :

$$Cl^3,As + 3O\begin{cases}H\\H\end{cases} = 3Cl,H + O^3\begin{cases}As\\H^3.\end{cases}$$

3°. — GROUPE ANTIMONIQUE.

§ 1713. Le groupe antimonique renferme 2 chlorures analogues à ceux des groupes précédents, savoir ·

a, — Le *chlorure de chlorantimonyle* = $Cl^3,SbCl^2$.

b. — Le *chlorure d'antimonicum* = Cl^3,Sb.

a. — CHLORURE DE CHLORANTIMONYLE = $Cl^3,SbCl^2$.

§ 1714. C'est le *perchlorure d'antimoine* des chimistes, il contient :

Chlore	40,72
Antimoine . . .	59,28
	100,00

ou 5 atomes de chlore et 1 atome d'antimoine.

On le prépare en plaçant de la poudre d'antimoine dans une cornue tubulée, munie d'un récipient refroidi ; on fait arriver du chlore par la tubulure, l'antimoine brûle et si l'on chauffe légèrement la cornue avec une lampe à l'alcool, le chlorure de chlorantimonyle distille et va se condenser dans le récipient. Pour le débarasser du chlore en excès qu'il contient, on le distille de nouveau et on rejette les premières portions du liquide qui distille.

Le chlorure de chlorantimonyle est un liquide incolore ou un peu jaunâtre, d'une odeur très-désagréable. Il répand à l'air des fumées blanches, il absorbe l'humidité, le liquide se trouble et il se dépose des cristaux de chlorure hydraté qui se redissolvent et le liquide redevient limpide. Une grande quantité d'eau décompose le chlorure de chlorantimonyle avec dégagement de chaleur, il se produit du chlorure d'hydrogène et de l'oxyde de pyroantimonyle bibasique qui se précipite :

$$2Cl^3,SbCl^2 + 7O\begin{cases}H\\H\end{cases} = 10Cl,H + O^7\begin{cases}SbO\\SbO\\H^4\end{cases}$$

Le chlorure de chlorantimonyle peut absorber du gaz ammoniaque, pour former une substance brune, qui distille sans altération en deve-

nant incolore. D'après Rose, lorsqu'on chauffe du sulfure d'antimonicum dans un courant de chlore on obtient un composé blanc, pulvérulent qui a pour formule $\overset{Cl^{12}}{S^3}\left\{\begin{matrix}3\,SCl^4\\4SbCl^2\end{matrix}\right.$, ce serait donc du chlorosulfure de chlorosulfuryle et de chlorantimonyle. Il se décompose à 300° en sulfure de chlorosulfuryle, chlorure d'antimonicum et chlore :

$$Cl^{18}\left\{\begin{matrix}3S^2Cl^4\\4SbCl^2\end{matrix}\right. + Cl^{18}\left\{\begin{matrix}3S^2Cl^2\\4SbCl^2\end{matrix}\right. = 6\,Cl^2,S^2Cl^2 + \frac{8\,Cl^3Sb}{8\,Cl,Cl}$$

b. — CHLORURE D'ANTIMONICUM = Cl^3,Sb.

§ 1715. On l'appelle encore *protochlorure d'antimoine, chlorure antimonique*. Il est composé de :

Chlore	46,61
Antimoine . . .	53 39
	100,00

ou 3 atomes de chlore et 1 atome d'antimoine, il correspond à l'anhydride d'antimonicum.

On peut le préparer par plusieurs procédés :

1°. On traite le sulfure d'antimonicum par du chlorure d'hydrogène ; on concentre la dissolution dans une cornue en verre, l'eau distille d'abord, ensuite vient le chlorure d'antimonicum :

$$S^3\left\{\begin{matrix}Sb\\Sb\end{matrix}\right. + 6\,Cl,H = 2\,Cl^3,Sb + 3S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

2°. On dissout l'antimoine dans une eau régale formée de 1 partie de chlorure d'hydrogène et quatre parties d'oxyde de nitryle, on évapore à sec et on distille.

3°. On distille un mélange de 1 partie d'antimoine et 2 parties de chlorure de mercuricum.

4°. On l'obtient encore par le même procédé que le chlorure de chlorantimonyle, mais en ayant soin de maintenir toujours l'antimoine en excès.

Le chlorure d'antimonicum est une substance blanche, d'un aspect gras, d'une consistance butyreuse, ce qui lui a valu le nom de *beurre d'antimoine* ; elle peut cristalliser en tétraèdres. Le chlorure d'antimonicum distille sans altération à la chaleur rouge sombre. Il est très-déliquescent, il répand à l'air des fumées blanches. Il se dissout sans altération dans une petite quantité d'eau, surtout si celle-ci est légèrement acide ; mais une grande quantité d'eau le décompose, il se forme du chlorure d'hydrogène et un précipité blanc, insoluble que l'on appelait autrefois *poudre d'algaroth*, c'est du chlorure d'antimonyle Cl,SbO renfer-

Digitized by Google

mant de l'eau de cristallisation. On peut empêcher cette décomposition en ajoutant à l'eau, du chlorure d'hydrogène ou de l'acide tartrique. D'après Péligot, lorsqu'on traite par l'eau chaude la dissolution du chlorure d'antimonicum dans le chlorure d'hydrogène, il se dépose, par le refroidissement, des cristaux brillants, qui ont pour formule $\begin{matrix} O^{15} \\ Cl^{6} \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Sb^{10} \\ Sb^{2} \end{matrix}\right.$.

Ces oxysulfures sont transformés par des lavages prolongés en anhydride d'antimonicum.

Le chlorure d'antimonicum est décomposé par l'oxyde de nitryle qui agit par son oxygène pour le transformer en oxyde d'antimonyle ou en oxyde d'antimonyle et d'antimonicum.

Lorsqu'on chauffe le chlorure d'antimonicum dans l'ammoniaque, il absorbe de ce gaz pour former, par refroidissement, une substance solide, cassante, qui abandonne de l'ammoniaque à une température élevée, et qui a pour formule $\begin{matrix} Cl^{3} \\ Az \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Sb \\ H^{3} \end{matrix}\right.$.

Le chlorure d'antimonicum fait la double décomposition avec les chlorures alcalins pour former des chlorures multiples.

Lorsqu'on dissout l'anhydride d'antimonicum dans le chlorure d'hydrogène jusqu'à saturation, on obtient un liquide jaunâtre renfermant en dissolution un chlorure intermédiaire entre le chlorure de chlorantimonyle et le chlorure d'antimonicum, nous le considérons comme un chlorure multiple de chlorantimonyle et d'antimonicum ayant pour formule $Cl^{6}\left\{\begin{matrix} SbCl^{2} \\ Sb. \end{matrix}\right.$

Il est très-peu stable, il est décomposé par l'eau ; ce composé était appelé autrefois *beurre d'antimoine liquide.*

Le chlorure d'antimonicum est un caustique violent, il est employé en chirurgie pour cautériser. On s'en sert aussi dans l'armurerie pour bronzer les canons de fusil, il recouvre le fer d'une pellicule mince d'antimoine qui le préserve de l'oxydation.

B. — SÉRIE BORIQUE.

§ 1716. Nous subdivisons la série borique en 2 groupes renfermant des chlorures correspondant aux oxydes de bore et de silicium, savoir :

1°. Le *groupe borique.*

2°. Le *groupe silicique.*

1°. — GROUPE BORIQUE.

§ 1717. Le groupe borique renferme un chloruro : le *chlorure de bore* $= Cl^{3},Bo$.

CHLORURE DE BORE = Cl^3,Bo.

§ 1718. Il se produit lorsqu'on chauffe du bore dans un courant de chlore. On le prépare ordinairement en faisant passer un courant de chlore sur un mélange d'oxyde de bore et de charbon chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, on recueille le gaz sur la cuve à mercure.

Le chlorure de bore est un gaz incolore, d'une densité de 3,943. Ce gaz est décomposé par l'eau, il se produit du chlorure d'hydrogène qui se dissout et de l'oxyde de bore qui surnage à la surface du liquide :

$$Cl^3,Bo + 3O\begin{cases}H\\H\end{cases} = 3Cl,H + O^3\begin{cases}Bo\\H^3.\end{cases}$$

Ce gaz fume à l'air, parce que l'humidité le décompose et l'oxyde de bore produit se condense sous forme de nuage. Il absorbe le gaz ammoniaque pour former une substance solide, volatile ; il peut ainsi absorber un volume et demi de gaz ammoniaque.

Il se dissout dans l'alcool et il lui communique une odeur d'éther.

2°. — GROUPE SILICIQUE.

§ 1719. Ce groupe contient un chlorure analogue au précédent, c'est le *chlorure de silicium* = Cl^3,Si.

Il se produit lorsqu'on chauffe le silicium dans un courant de chlore. On l'obtient plus facilement en faisant passer un courant de chlore, préalablement désséché par son passage à travers un tube rempli de chlorure de calcium (fig. 33), sur un mélange d'oxyde de silicium et de charbon chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, on recueille le chlorure de silicium dans un récipient bien refroidi. On doit employer de l'oxyde de silicium très-divisé, obtenu en décomposant l'oxyde de silicium et de potassium par un acide. Il est préférable d'employer un mélange intime de silice et de noir de fumée, on y ajoute un peu d'huile pour en faire une pâte avec laquelle on fait des petites boulettes. On roule ces boulettes dans le noir de fumée, et on les calcine au rouge vif dans un creuset fermé, puis on les place dans le tube de porcelaine. Le chlorure de silicium ainsi obtenu contient un excès de chlore qu'on lui enlève en l'agitant avec du mercure et en le distillant de nouveau.

Le chlorure de silicium est un liquide incolore, très-fluide, très-volatil, d'une densité de 1,52. Il bout à 59°. Il est décomposé par l'eau en chlorure d'hydrogène et en oxyde de silicium qui se dépose en gelée :

Digitized by Google

$$Cl^3,Si + 3O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 3Cl,H + O^3\left\{\begin{matrix}Si\\H^3.\end{matrix}\right.$$

Ce liquide fume à l'air, ce qui provient de sa décomposition par l'humidité, l'oxyde de silicium produit se condense sous forme de nuage. Le potassium décompose le chlorure de silicium, il se produit du chlorure de potassium et du siliciure de potassium :

$$Cl^3,Si + 3K,K = 3Cl,K + Si,K^3.$$

C. -- SÉRIE PLATINIQUE.

§ 1720. Nous subdivisons la série platinique en 7 groupes :

1°. Le *groupe aurique.*
2°. Le *groupe platinique.*
3°. Le *groupe osmique.*
4°. Le *groupe iridique.*
5°. Le *groupe rhodique.*
6°. Le *groupe palladique.*
7°. Le *groupe ruthénique.*

Les groupes aurique, osmique et iridique sont seuls connus.

GROUPE AURIQUE.

§ 1721. Nous rangeons dans ce groupe le chlorure connu sous les noms de *perchlorure d'or, chlorure aurique,* nous l'appellons *chlorure d'or* = Cl^3,Au.

CHLORURE D'OR = Cl^3,Au.

§ 1722. Il renferme :

Chlore	35,12
Or	64,87
	100.00

ou 3 atomes de chlore et 1 atome d'or.

§ 1723. *Préparation.* — On prépare le chlorure d'or en attaquant de l'or par une eau régale composée d'une partie d'oxyde de nitryle et de 3 à 4 parties de chlorure d'hydrogène et en chauffant doucement, il se dégage du chlore et des vapeurs nitreuses. L'or se dissout, on évapore l'excès du liquide à une douce chaleur, et par le refroidissement il se dépose de longues aiguilles jaunes, c'est une combinaison du chlorure d'or avec le chlorure d'hydrogène qui a pour formule $Cl^4\left\{\begin{matrix}Au\\H\end{matrix}\right.$. Si on continue à chauffer pour éliminer l'excès de chlorure d'hydrogène, la

Digitized by Google

masse brunit, une partie du chlorure d'or se transforme en chlorure d'aurosum Cl,Au en perdant du chlore; on se trouve donc placé entre deux écueils : ou on aura du chlorure d'or acide, ou une partie de ce dernier est décomposé à l'état de chlorure d'aurosum. Comme ce dernier est insoluble dans l'eau, on pourra obtenir du chlorure d'or parfaitement neutre en reprenant la masse par l'eau qui ne dissout que le chlorure d'or et laisse indissout le chlorure d'aurosum.

§ 1724. *Propriétés.* — Le chlorure d'or est une substance rouge-brunâtre, qui cristallise difficilement. Ce chlorure est très-déliquescent, très-soluble dans l'eau et l'alcool; il est encore bien plus soluble dans l'éther, car si l'on agite sa dissolution aqueuse avec de l'éther, par le repos le liquide se partage en deux couches, la couche supérieure, fortement colorée en jaune, est l'éther qui tient en dissolution tout le chlorure d'or ; la couche inférieure, parfaitement incolore, est l'eau privée de tout le chlorure. Cette dissolution dans l'éther était appelée autrefois *or potable*, elle servait à dorer l'acier, elle se décompose à la longue et laisse déposer de l'or.

Le chlorure d'or est décomposé par la lumière, sa dissolution laisse déposer de l'or à sa surface et sur la paroi du vase tournée vers le jour ; le produit de la décomposition est du chlore et du chlorure d'aurosum :

$$Cl^3,Au + Cl^3,Au = 2\,Cl,Cl + 2\,Cl,Au.$$

La chaleur produit le même résultat, et à la chaleur rouge il se décompose en chlore qui se dégage et en or :

$$Cl^3,Au + Cl^3,Au = 3\,Cl,Cl + Au,Au.$$

L'or est précipite de sa dissolution dans l'eau par un grand nombre de corps, tels que : le phosphore, le carbone, l'hydrogène, le zinc, le fer, le cuivre, l'étain et beaucoup d'autres métaux, par l'oxyde de binitryle, l'oxyde de bisulfuryle, l'oxyde de phosphoricum, les sels de bisulfuryle, de phosphoricum, de mercurosum, de ferrosum. Les sels d'étain y forment un précipité brun-jaunâtre de pourpre de Cassius. Lorsque les liqueurs sont très-étendues la liqueur se colore et il faut activer la précipitation par la chaleur. Presque toutes les substances organiques sont aussi dans le même cas; ainsi l'oxyde d'oxalyle et les sels d'oxalyle y produisent d'abord une coloration noire, mais à l'aide de la chaleur il se forme un précipité d'or métallique avec dégagement d'anhydride de carbonyle. Le chlorure d'or n'est pas décomposé par les acides acétique, citrique et tartrique. On doit supposer que l'eau est ici décomposée, l'oxygène se porte sur le corps que l'on fait réagir, l'hydrogène s'empare du chlore du chlorure d'or et l'or est ainsi réduit.

Lorsqu'on traite le chlorure d'or en solution par la potasse, la soude, la magnésie, l'oxyde de zinc ou d'autres bases puissantes, il se produit une double décomposition, on obtient un chlorure dumétal de l'oxyde et de l'oxyde d'or qui se combine à l'oxyde pour former un sel qui se précipite en partie :

$$Cl^3,Au \quad + \quad 3O\begin{cases}K\\K\end{cases} \quad = \quad 3Cl,K \quad + \quad O^3\begin{cases}Au\\K^3\end{cases}$$

Le sel de potassium est soluble, les acides et surtout l'oxyde d'acétyle précipitent de l'oxyde d'or de cette dissolution.

Le sulfure d'hydrogène et les sulfures alcalins produisent dans la solution de chlorure d'or un précipité noir de sulfure d'or qui se dissout dans un excès de sulfure alcalin, parce qu'il se produit alors un sel sulfuré soluble :

$$2Cl^3,Au \quad + \quad 3S\begin{cases}H\\H\end{cases} \quad = \quad S^3\begin{cases}Au\\Au\end{cases} \quad + \quad 6Cl,H$$

Lorsqu'on verse de l'oxyde de nitryle et d'argent dans du chlorure d'or, il se produit un précipité qui est un mélange de chlorure d'argent et d'oxyde d'or et la liqueur renferme de l'oxyde de nitryle :

$$2Cl^3,Au \quad + \quad 6O\begin{cases}AzO^2\\Ag\end{cases} \quad = \quad 6Cl,Ag \quad + \quad \frac{3O\begin{cases}AzO^2\\AzO^2\end{cases}}{O^3\begin{cases}Au\\Au\end{cases}}$$

On peut séparer l'oxyde d'or du précipité en le traitant par le chloruro d'hydrogène qui dissout l'oxyde d'or et non le chlorure d'argent.

Les sels de carbonyle alcalins agissent comme les alcalis avec dégagement d'anhydride de carbonyle.

L'ammoniaque et l'oxyde de carbonyle et d'ammonium produisent, dans la solution du chlorure d'or, un précipité jaune d'or fulminant.

Le chlorure d'or se combine au chlorure d'hydrogène, comme nous l'avons vu plus haut, pour former un chlorure multiple $Cl^4\begin{cases}Au\\H\end{cases}$ d'un jaune d'or, très-déliquescent, soluble dans l'eau ; il est décomposé par la chaleur, et suivant la température on obtiendra : du chlorure d'or, du chlorure d'aurosum ou de l'or avec dégagement de chlore.

Le chlorure d'or peut se combiner avec les chlorures positifs pour former des chlorures multiples plus stables que lui.

GROUPE OSMIQUE.

§ 1725. Le groupe osmique renferme un chlorure analogue au précédent : le *chlorure d'osmium* $= Cl^2,Os$.

Le chlorure d'osmium n'a pu être isolé, on ne le connaît qu'en combinaison avec le chlorure d'ammonium constituant un chlorure multiple qui a pour formule $Cl^4\left\{\begin{matrix}Os\\AzH^4\end{matrix}\right.$. On l'obtient en saturant l'oxyde d'osmyle O,OsO, par l'ammoniaque, on abandonne la dissolution dans l'obscurité pendant quelque temps, on la traite par un excès de chlorure d'hydrogène, puis on y ajoute du mercure pour enlever l'excès de ce dernier. On abandonne la liqueur au repos pendant quelques jours, on la décante et on l'évapore à sec. Le chlorure multiple ainsi obtenu est brun, soluble dans l'eau et l'alcool, la dissolution est brune lorsqu'elle est concentrée, et rose lorsqu'elle est étendue. La chaleur décompose ce chlorure et il reste de l'osmium.

GROUPE IRIDIQUE.

§ 1726. Ce groupe contient un chlorure appelé par les chimistes *perchlorure d'iridium* et qui est le *chlorure d'iridium* = Cl^3,Ir.

On le prépare en traitant, par de l'eau régale très-concentrée, un oxyde formé par l'iridium ; on évapore à une température de 40°. Le chlorure d'iridium est brun foncé, très-déliquescent, soluble dans l'eau et la dissolution est rose.

II. — DES CHLORURES POSITIFS.

§ 1727. Les chlorures positifs dérivent du type chlorure d'hydrogène, en remplaçant le radical hydrogène par un radical positif. Ils sont dits : *monatomiques*, *biatomiques*, *triatomiques*.... suivant qu'ils dérivent de 1, 2,3.... molécules de chlorure d'hydrogène. Exemples :

a. — Chlorures monatomiques.

Chlorure de potassium . . . Cl,K.
Chlorure d'argent . . . . Cl,Ag.

b. — Chlorures biatomiques.

Chlorure de platinicum . . . Cl^2,Pl.

c. — Chlorures triatomiques.

Chlorure d'aluminicum . . . Cl^3,Al^2
Chlorure de ferricum . . . Cl^3,Fe^2.

Les chlorures biatomiques et triatomiques se combinent souvent avec les chlorures monatomiques pour former des *chlorures multiples*.

Chlorure de platinicum et de potassium . . $Cl^3\left\{\begin{matrix}Pl\\K\end{matrix}\right.$

Digitized by Google

Les chlorures ont toujours une formule qui correspond à celle d'un oxyde du métal qui le compose ; c'est-à-dire que la quantité d'hydrogène, qui transforme l'oxygène de l'oxyde en eau, peut transformer le chlore du chlorure en chlorure d'hydrogène. Il y a donc autant de chlorures que d'oxydes, mais on ne connaît pas de chlorures correspondant aux suroxydes. Quand on traite un suroxyde par du chlorure d'hydrogène, on obtient un chlorure et de l'eau oxygénée (§ 1614).

§ 1728. *Composition.* — Les formules générales des chlorures positifs seront donc :

a. — Chlorures monatomiques . . . . Cl,M ou Cl,M^2.
b. — Chlorures biatomiques . . . . . Cl^2,M
c. — Chlorures triatomiques . . . . . Cl^3, M^2.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES CHLORURES POSITIFS.

§ 7129. Les chlorures sont tous solides à la température ordinaire. Quelques-uns sont volatils.

Aucun ne possède l'éclat métallique, excepté le chlorure de ferricum lorsqu'il a été sublimé. Les chlorures solides sont cristallisables.

Tous les chlorures sont plus denses que l'eau.

Les chlorures des métaux des trois premières séries et ceux d'étain, de zinc, de cadmium, de plomb, do mercure et d'argent sont incolores. Tous les autres sont colorés et offrent parfois do très-belles nuances. Ces couleurs sont les mêmes que celles que les oxydes de ces métaux donnent à leurs sels oxygénés.

§ 1730. *Action de l'électricité.* — Les chlorures sont décomposés par le courant électrique en chlore qui se rend en pôle positif et métal qui se rend au pôle négatif. M. Bunsen est parvenu ainsi à isoler des métaux.

§ 1731. *Action de la lumière.* — Sous l'action de la lumièro, quelques chlorures éprouvent une altération plus ou moins profonde. Le chlorure d'argenticum s'altère rapidement sous l'action des rayons solaires, il brunit en perdant la moitié de son chlore. Le chlorure de mercurosum se décompose lentement sous l'action de la lumière, il abandonne du mercure pour se transformer en chlorure de mercuricum.

§ 1732. *Action de la chaleur.* — Le chlore se combinant directement à tous les métaux, il s'en suit que tous les chlorures résistent au feu ; il faut en excepter les chlorures des métaux de la septième série qui abandonnent leur chlore.

Les chlorures indécomposables par la chaleur se fondent en général à une chaleur inférieure au rouge. Ils sont presque tous volatils et cela d'autant plus qu'ils contiennent plus de chlore.

Digitized by Google

PROPRIÉTÉS ORGANO-LEPTIQUES.

§ 1731. Les chlorures solides sont incolores. Tous les chlorures solubles ont une saveur.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES CHLORURES POSITIFS.

§ 1732. *Action de l'oxygène.* — L'oxygène et le chlore ayant peu d'affinité l'un pour l'autre l'action ne pourra s'exercer que sur le métal du chlorure. En outre si nous nous rappelons (§ 508) que les oxydes monatomiques sont décomposés par le chlore qui déplace l'oxygène et s'empare du métal, on en déduira que l'oxygène n'a pas d'action sur les chlorures monatomiques. Toutefois les chlorures de ferrosum, d'étain et de cuprosum, dont les radicaux ont pour l'oxygène une grande affinité, pourront à la température ordinaire passer à un degré supérieur de chloruration, l'oxygène s'emparant d'une partie du métal :

$$24\,Cl,Fe \;+\; 3O,O \;=\; 2O^3\begin{cases}Fe^2\\Fe^2\end{cases} \;+\; 8\,Cl^3,Fe^2$$

chlorure de ferrosum. — anhydride de ferricum. — chlorure de ferricum.

Les chlorures triatomiques sont décomposés lorsqu'on les chauffe à la chaleur rouge dans un courant d'oxygène, il se produit un oxyde triatomique et il se dégage du chlore. Nous expliquons cette réaction par deux doubles décompositions successives. Dans une première double décomposition, le chlore s'échange contre de l'oxygène, pour former un anhydride triatomique et de l'oxyde de chlore :

$$4\,Cl^3,Fe^2 \;+\; 6O,O \;=\; 2O^3\begin{cases}Fe^2\\Fe^2\end{cases} \;+\; 6\,O\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$$

chlorure de ferricum. — anhydride de ferricum. — Oxyde de chlore.

Mais l'oxyde de chlore, corps très-oxydant, ne peut subsister qu'un instant en présence du chlorure, il réagit donc sur ce dernier, pour former encore un anhydride triatomique et un dégagement de chlore :

$$6\,O\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} \;+\; 4\,Cl^3,Fe^2 \;=\; 2O^3\begin{cases}Fe^2\\Fe^2\end{cases} \;+\; 12\,Cl,Cl$$

Les métaux de la septième série sont décomposés à chaud par l'oxygène, il se dégage du chlore et le métal est réduit. Alors c'est la chaleur qui les décompose et non l'oxygène.

§ 1733. *Action du soufre.* — Le soufre est sans action sur les chlorures des métaux des trois premières séries ; mais il pourra décomposer à chaud les chlorures des métaux des autres séries, en vertu de la tendance

que ce corps possède de s'unir à la fois avec le chlore et avec le métal. Avec les chlorures des métaux de la septième série, on obtiendra du chlorure de chlorosulfuryle et le métal réduit.

Le sélénium et le tellure agissent comme le soufre.

§ 1734. *Action du chlore.* — Le chlore agit sur les chlorures au minimum de chloruration, qu'il fait passer à un degré supérieur de chloruration :

$$4\,Cl,Fe \;+\; Cl,Cl \;=\; 2\,Cl^3,Fe^2$$

§ 1735. *Action du brôme et de l'iode.* — Le brôme et l'iode ne peuvent réagir sur les chlorures que dans des circonstances particulières, car, étant moins électro-positifs que le chlore, ils sont déplacés par lui. Mais, si le chlorure est au maximum de chloruration, ils pourront s'emparer d'une partie du chlore et faire passer le chlorure à un degré inférieur de chloruration.

§ 1736. *Action du phosphore et de l'arsenic.* — Ces deux corps se comportent comme le soufre, ils sont sans action sur les chlorures des deux premières séries et ils décomposent les autres en s'unissant au chlore et au radical, à moins que le phosphure ou l'arséniure ne puissent, comme avec les métaux de la septième série, résister à l'action de la chaleur, auquel cas le métal est réduit. Cependant le phosphore peut décomposer le chlorure de mercure, s'unir au chlore et mettre le mercure en liberté.

§ 1737. *Action de l'azote.* — Elle est nulle.

§ 1738. *Action du bore et du silicium.* — On ne l'a pas examiné.

§ 1739. *Action du carbone.* — Le carbone, ne se combinant ni au chlore ni aux métaux, n'aura pas d'action sur les chlorures. Cependant, il peut décomposer certains chlorures en présence de l'eau, celle-ci est alors décomposée en oxygène qui se combine au carbone et en hydrogène qui réagit sur le chlorure.

§ 1740. *Action de l'hydrogène.* — En vertu de sa grande affinité pour le chlore, l'hydrogène décompose les chlorures des quatre dernières séries, il s'empare du chlore pour former du chlorure d'hydrogène et le métal est réduit. Nous admettons qu'il se produit ici deux doubles décompositions successives. Dans une première double décomposition, il se forme du chlorure d'hydrogène et un hydrure :

$$Cl,M \;+\; H,H \;=\; Cl,H \;+\; H,M.$$

Mais l'hydrure, en présence d'une autre molécule de chlorure, donne, par une seconde double décomposition, du chlorure d'hydrogène et le métal :

$$H,M \;+\; Cl,M \;=\; Cl,H \;+\; M,M.$$

Digitized by Google

Cette action se fait à une température d'autant plus élevée que le métal est plus électro-positif.

Le chlorure d'argenticum est même décomposé à froid. Ainsi, si l'on verse de l'oxyde de sulfuryle dans l'eau où se trouve le chlorure d'argent, et si l'on y plonge une lame de zinc, il se produit de l'hydrogène qui réagit sur le chlorure et l'argent réduit se dépose sur le zinc.

§ 1741. *Action des métaux positifs.*—Les métaux d'une série décomposent les chlorures des métaux des séries suivantes. C'est sur cette réaction qu'est basée l'extraction de l'aluminium, du calcium, du baryum et du magnésium, au moyen du sodium.

§ 1742. *Action de l'eau.* — A la température ordinaire, il n'existe que peu de chlorures qui ne soient pas solubles dans l'eau ; ce sont : les chlorures d'argenticum, de mercurosum, de platinosum et d'aurosum. Les chlorures de plomb et de cuprosum sont peu solubles.

Les chlorures triatomiques et le chlorure de magnésium sont solubles dans l'eau, mais si l'on veut évaporer leur dissolution, ils se décomposent en chlorure d'hydrogène et oxyde correspondant au chlorure :

$$Cl^3,Fe^2 \;+\; 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} \;=\; 3\,Cl,H \;+\; O^3\begin{cases}Fe^2\\H^3\end{cases}$$

§ 1743. *Action des acides.* — Les anhydrides obtenus par voie sèche n'ont pas d'action sur les chlorures. Mais si l'on fait intervenir l'eau, le chlorure est décomposé, il se produit un sel oxygéné et un dégagement de chlorure d'hydrogène Exemple :

$$\underset{\text{Oxyde de silicium.}}{O^3\begin{cases}Si\\H^3\end{cases}} \;+\; \underset{\text{Chlorure de sodium.}}{3\,Cl,Na} \;=\; O^3\begin{cases}Si\\Na^3\end{cases} \;+\; 3\,Cl,H$$

L'oxyde de sulfuryle attaque tous les chlorures, il se produit un sel de sulfuryle et du chlorure d'hydrogène :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} \;+\; 2\,Cl,M \;=\; O^2\begin{cases}SO^2\\M^2\end{cases} \;+\; 2\,Cl,H.$$

Trois résistent à son action, ce sont les chlorures de mercurosum, de mercuricum et d'étain. Le chlorure de mercurosum est transformé en chlorure de mercuricum avec dégagement d'anhydride de bisulfuryle. Le chlorure se mercuricum se dissout dans l'oxyde de sulfuryle sans altération et cristallise par refroidissement. Quant au chlorure d'étain, il désoxyde l'oxyde de sulfuryle qu'il transforme en anhydride de bisulfuryle.

L'oxyde de nitryle en excès décompose les chlorures à l'aide d'une

Digitized by Google

légère chaleur, il se produit un sel de nitryle et du chlorure d'hydrogène qui, avec l'oxyde de nitryle, donne de l'eau régale:

$$Cl,M \; + \; O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} = \; O\begin{cases}AzO^2\\M\end{cases} + \; Cl,H$$

Le chlorure d'argent seul ne donne pas d'eau régale.

Les oxydes de phosphoryle et d'arsénylo en dissolution concentrée peuvent agir comme l'oxyde de sulfuryle, mais souvent à l'aide de la chaleur seulement.

§ 1744. *Action des oxydes positifs.* — Par voie sèche, sous l'influence du feu, cette action n'a pas été examinée. Cependant on sait qu'il existe des cas de combinaison entre les oxydes et les chlorures d'un même métal.

Par voie humide, on sait que les oxydes de potassium et do sodium décomposent tous les autres chlorures en donnant du chlorure do potassium ou de sodium et un autre oxyde qui est presque toujours insoluble. Pourtant les chlorures de baryum et de strontium donnent des oxydes solubles.

Certains chlorures peuvent se combiner avec les oxydes du même métal pour former des oxychlorures. Tels sont les oxychlorures de plomb, de mercure, que nous examinerons plus tard.

§ 1745. *Action des sulfures.* — L'action du sulfure d'hydrogène sec n'est guère connue.

Le sulfure d'hydrogène agit sur les chlorures en dissolution do la même manière que sur les sels oxygénés, il décompose les chlorures des quatre dernières séries, il se produit du chlorure d'hydrogène et un sulfure qui se précipite. Les chlorures de zinc, de cobaltosum et do nickelosum ne sont précipités que si la liqueur est neutre. Les chlorures de ferricum et de chrômicum sont ramenés à l'état de chlorure de ferrosum et de chrômosum avec dépôt de soufre (§ 1292).

Quant aux sulfures hydratés alcalins, ils se comportent avec les chlorures comme avec les sels oxygénés (§ 1384).

§ 1746. *Action des sels.* — Les chlorures en solution agissent sur les sels oxygénés en solution comme le chlorure d'hydrogène (§ 1644).

ÉTAT NATUREL DES CHLORURES POSITIFS.

§ 1747. On ne trouve dans la nature que 8 chlorures positifs, ce sont les chlorures de potassium, de sodium, de calcium, de magnésium, de plomb, de mercurosum, de cupricum et d'argenticum.

Digitized by Google

PRÉPARATION DES CHLORURES POSITIFS.

§ 1748. On prépare les chlorures positifs par plusieurs procédés :

1°. Par l'action du chlore gazeux sur le métal (étain, fer, cuivre surtout) sur un oxyde pur ou mêlé de charbon (chlorure des métaux de la 3e série).

2°. Par l'action de l'eau régale sur le métal (or, platine).

3°. Par l'action du chlorure d'hydrogène :

a. — Sur le métal (fer, zinc, étain).

b. — Sur un oxyde ou un sel de carbonyle ; on prépare ainsi les chlorures dont les solutions aqueuses peuvent être évaporées sans se décomposer.

c. — Sur un sel oxygéné par double décomposition. On prépare ainsi les chlorures insolubles. On peut remplacer le chlorure d'hydrogène par un chlorure soluble.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES CHLORURES POSITIFS.

§ 1749. Les chlorures se reconnaissent en général aux trois caractères suivants :

1°. Lorsqu'on les traite par l'oxyde de sulfuryle à froid ou à une douce chaleur, ils dégagent du chlorure d'hydrogène qui, en présence d'une baguette trempée dans l'ammoniaque, répand des vapeurs blanches et piquantes.

2°. Lorsqu'on les chauffe avec un mélange d'oxyde de sulfuryle et de manganyle, ils dégagent du chlore reconnaissable à l'odeur.

3°. Les chlorures en solution dans l'eau produisent, avec l'oxyde de nitryle et d'argenticum, un précipité blanc, caillioboté de chloruro d'argenticum, insoluble dans les acides, soluble dans le chlorure d'hydrogène et l'ammoniaque. Ce précipité noircit à la lumière en prenant d'abord une teinte violette.

I. — *DES CHLORURES POSITIFS MONATOMIQUES.*

§ 1750. Les chlorures positifs monatomiques dérivent de 1 molécule de chlorure d'hydrogène, en remplaçant l'hydrogène par un radical positif. Ils correspondent aux oxydes positifs monatomiques et ont pour formule générale :

$$Cl,M \quad \text{ou} \quad Cl,M^2.$$

Nous les divisons donc comme eux en 6 séries :

A. — La *série potassique.*

B. — La *série barytique.*

C. — La *série ferrique.*
D. — La *série stannique.*
E. — La *série cuivrique.*
F. — La *série platinique.*

A. — SÉRIE POTASSIQUE.

§ 1751. La série potassique comprend les chlorures positifs qui correspondent aux alcalis, et qu'on nomme généralement *chlorures alcalins.* On les subdivise en 7 groupes :

1°. Le *groupe hydrique.*
2°. Le *groupe potassique.*
3°. Le *groupe sodique.*
4°. Le *groupe lithique.*
5°. Le *groupe rubidique.*
6°. Le *groupe cœsique.*
7°. Le *groupe ammonique.*

1°. — GROUPE HYDRIQUE.

§ 1752. Il contient le *chlorure d'hydrogène* que nous avons étudié au § 1640.

2°. — GROUPE POTASSIQUE.

§ 1753. Le groupe potassique renferme un chlorure, le *chlorure de potassium* = Cl,K.

CHLORURE DE POTASSIUM = Cl,K.

§ 1754. Le chlorure de potassium est composé de :

Chlore	47,56
Potassium . . .	52,44
	100,00

ou 1 atome de chacun des deux éléments.

§ 1755. On le rencontre dans la nature, dans les eaux provenant du raffinage du salpêtre, dans les eaux de Varechs et dans presque tous les végétaux.

On le prépare artificiellement en saturant, par du chlorure d'hydrogène, une dissolution de potasse ou d'oxyde de carbonyle et de potassium, puis en faisant cristalliser par évaporation.

Le chlorure de potassium cristallise en cubes ou en prismes blancs ressemblant au sel marin. Il est fusible au rouge sombre et volatil à une température plus élevée ; il possède une saveur salée et amère. 100 parties d'eau en dissolvent 29,2 parties à 0° et 59,3 à 100°,6. Il produit, en

Digitized by Google

se dissolvant dans l'eau, un abaissement de température plus fort que ne le produit le chlorure de sodium ; si l'on dissout 50 grammes de chlorure de potassium dans 200 grammes d'eau contenue dans un vase en verre mince, il se produit un abaissement de température de 11°,4 ; il ne va qu'à 1°,9 avec le chlorure de sodium. Le chlorure de potassium est insoluble dans l'alcool. D'après Rose, il fait la double décomposition avec l'anhydride de sulfuryle pour former un oxychlorure $\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO^2\\K\end{matrix}\right.$ qui est décomposé par l'eau :

$$\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO^2\\K\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = Cl,H + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\K\\H\end{matrix}\right.$$

Il se combine aussi au chlorure d'iode pour former un chlorure multiple $= Cl^2\left\{\begin{matrix}Cl^2Io\\K\end{matrix}\right.$.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'oxyde de chrômyle et de potassium avec du chlorure d'hydrogène, jusqu'à ce qu'on sente l'odeur de chlore, on obtient une liqueur brune qui, par refroidissement, laisse déposer de beaux cristaux orangés d'un sel qui a pour formule :

$$\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\K\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

C'est de *oxychlorure de chrômyle et de potassium* :

$$O^2\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\K\\H\end{matrix}\right. + Cl,H = \begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\K\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Il faut éviter d'employer un excès de chlorure d'hydrogène, car ce dernier le décomposerait en chlorure de potassium, chlore et chlorure de chrômicum :

$$2\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\K\end{matrix}\right. + 12\,Cl,H = \frac{2\,Cl,K}{6\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.} + \frac{2\,Cl^3,Cr^2}{3\,Cl,Cl}$$

Il est inaltérable à l'air.

3°. — GROUPE SODIQUE.

§ 1756. Le groupe sodique renferme un chlorure connu vulgairement sous les noms de *sel marin, sel gemme*, et qui est le *chlorure de sodium* $= Cl,Na$.

CHLORURE DE SODIUM $= Cl,Na$.

§ 1757. Il est composé de :

Chlore	60,14
Sodium	39,86
	100,00

§ 1758. Le chlorure de sodium est très-répandu dans la nature ; on le trouve dans l'eau de la mer et c'est de celle-ci qu'on l'extrait en grande partie. On le rencontre aussi dans le sein de la terre constituant des amas et des couches très-puissantes, et alors on lui donne le nom particulier de sel gemme. Les principaux gisements de sel gemme sont ceux de Wieliczka en Pologne, et ceux de Cardona en Espagne. Le sel gemme cristallise en cube, et il se laisse cliver parallèlement aux faces du cube ; lorsqu'il est pur, il est blanc avec un éclat vitreux, mais il est souvent coloré en jaune ou en rouge par de l'oxyde de fer. On le purifie en le dissolvant dans l'eau et en le faisant cristalliser par évaporation. Aux environs des mines de sel gemme, on rencontre des sources d'eaux salées desquelles on extrait le chlorure de sodium par évaporation.

Les eaux de la mer et les sources salées ne sont pas assez concentrées pour pouvoir être évaporées immédiatement par la chaleur, on doit les évaporer au préalable spontanément à l'air. On amène les eaux de la mer, au moyen d'un canal, dans un grand réservoir où se déposent les matières terreuses. De là elles sont conduites dans des bassins très-larges et peu profonds où elles s'évaporent. Ces bassins sont divisés en plusieurs compartiments communiquant les uns aux autres et disposés de manière que, par la pente naturelle du terrain, les eaux se rendent successivement dans chacun d'eux. On amène ainsi les eaux à un degré de concentration correspondant à 25° de l'aréomètre de Beaumé, alors on les fait arriver dans des bassins très-plats où le sel se dépose. On l'enlève et on le dépose sur le bord des bassins en tas coniques qu'on laisse exposés à l'air pendant plusieurs mois ; il subit ainsi une espèce de raffinage, car les chlorures de calcium et de magnésium se séparent du sel. Les eaux-mères sont rejetées.

L'exploitation des sources salées se fait autrement, elles ne renferment que 2 à 4 pour cent de sel. Après avoir déposé les matières qu'elles renferment en suspension, ces eaux sont amenées, au moyen de pompes, au-dessus d'un édifice composé de deux ou plusieurs séries de fagots placés les uns au-dessus des autres et soutenus par une charpente. L'eau, traversant ces piles de bois goutte à goutte, subit pendant le trajet l'influence du courant d'air. Les eaux sont ainsi évaporées méthodiquement sur trois rangées de piles de fagots et amenées à 20° Beaumé, degré auquel tout l'oxyde de sulfuryle et de calcium est précipité.

Les eaux sont ensuite évaporées dans des chaudières où elles déposent de l'oxyde de sulfuryle double de calcium et de sodium appelé *Schlott*. Quand elles marquent 27° Beaumé on les porte dans une chaudière chauffée légèrement ou le sel cristallise en trémies à la surface du liquide ; on l'enlève, on l'égoutte et on le fait sécher. Souvent on ajoute

une certaine quantité de chaux avant et pendant l'évaporation pour débarasser le sel des sels de sulfuryle qui l'accompagnent.

§ 1759. *Propriétés.* — Le chlorure de sodium cristallise en *trémies* (fig. 54), c'est-à-dire qu'il se produit des petits cristaux cubiques qui s'accolent les uns aux autres de manière à former une pyramide quadrangulaire creuse à l'intérieur. Il est incolore, transparent, possède une saveur salée, agréable ; sa densité est 2,12. Il se fond à une température élevée et se volatilise au rouge blanc. Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il décrépite. Les cristaux ne renferment pas d'eau de cristallisation, mais à l'air humide ils absorbent de l'eau qu'ils abandonnent dans l'air sec. Les cristaux renferment entre les couches de clivage de l'eau-mère.et c'est à l'évaporation de celle-ci qu'on attribue le phénomène de décrépitation.

Le chlorure de sodium est soluble dans l'eau, mais il n'est pas plus soluble à chaud qu'à froid ; 100 parties d'eau en dissolvent 36 parties à 14°, 37 à 60° et 40 à 109° ; la dissolution saturée renferme 27 pour 100 de sel. Si l'on expose une dissolution saturéeà —10° ou —15°, elles déposent des cristaux qui renferment 61,69 pour 100 d'eau de cristallisation d'après Fuchs et 38,02 pour 100 d'après Mitscherlig ; si la température s'élève ils perdent cette eau. Cette légère différence de solubilité à chaud et à froid du chlorure de sodium, empêche de le faire cristalliser par refrodissement, il faut évaporer l'eau ; elle permet aussi de le séparer d'autres sels plus solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Le chlorure de sodium est à peine soluble dans l'alcool.

Lorsqu'on chauffe du chlorure de sodium bien sec avec de la silice, il n'est pas décomposé, mais si l'on fait passer de la vapeur d'eau sur le mélange, il se produit du chlorure d'hydrogène et de l'oxyde de silicium et de sodium :

$$O^3\begin{cases}Si\\H^3\end{cases} + 3Cl,Na = 3Cl,H + O^3\begin{cases}Si\\Na^3\end{cases}$$

C'est sur cette réaction que repose son emploi dans le vernissage des poteries.

Le chlorure de sodium décompose quelques oxydes positifs tel que l'oxyde de plomb, il se produit du chlorure de plomb et de l'oxyde de sodium :

$$O\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases} + 2Cl,Na = 2Cl,Pb + O\begin{cases}Na\\Na\end{cases}$$

Mais tout l'oxyde de plomb n'est jamais décomposé. Si l'on opère par voie humide, il se forme un précipité blanc d'oxychlorure de plomb.

Le chlorure de sodium en solution étendue attaque rapidement le cuivre ; s'il est en solution concentrée, il ne l'attaque pas sensiblement.

Lorsqu'on chauffe un mélange de chlorure de sodium, de silice et d'oxyde de ferricum, on obtient de l'oxyde de silicium et de sodium et du chlorure de ferricum ; la silice et le chlorure de sodium réagissent d'abord pour former, comme nous venons de le voir, de l'oxyde de silicium et de sodium et du chlorure d'hydrogène. Ce dernier décompose alors l'oxyde de ferricum pour donner du chlorure de ferricum et de l'eau :

$$6Cl,H + O^3\begin{cases}Fe^2\\Fe^2\end{cases} = 2Cl^3,Fe^2 + 3O\begin{cases}H\\H.\end{cases}$$

Le chlorure de sodium est employé pour fabriquer la soude et l'oxyde de sulfuryle et de sodium, pour vernir les poteries, pour préparer le chlore et le chlorure d'hydrogène. Il sert aussi aux besoins domestiques, c'est notre sel de cuisine.

4°. — GROUPE LITHIQUE.

CHLORURE DE LITHIUM = Cl,Li.

Il est blanc, très-déliquescent ; il est très-soluble dans l'eau et lorsqu'on évapore sa dissolution il cristallise en cubes renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation ; il est aussi soluble dans l'alcool. Il est fusible et à la chaleur rouge il dégage des vapeurs.

5°. — GROUPE RUBIDIQUE.

CHLORURE DE RUBIDIUM = Cl,Rb.

§ 1761. Ce sel, par une évaporation lente, cristallise en cubes déprimés ; il est inaltérable à l'air, et décrépite au feu. Il est fusible à la chaleur rouge, volatil à une température plus élevée. 100 parties d'eau à 1° c. dissolvent 76, 38 parties et à 7° c., 82, 39 p. de chlorure de rubidicum.

6°. — GROUPE CŒSIQUE.

CHLORURE DE COESIUM = Cl,Cs.

§ 1762. Ce chlorure cristallise en petits cubes anhydres, déliquescents ; il fond déjà au rouge naissant et se volatilise à une température plus élevée.

Digitized by Google

7°. — GROUPE AMMONIQUE.

CHLORURE D'AMMONIUM = Cl,AzH⁴.

§ 1763. — *Synonymie.* — *Chlorydrate d'ammoniaque* et vulgairement *sel ammoniac.*

Le sel ammoniac se rencontre dans la fiente des chameaux de laquelle les Égyptiens le retiraient. Ils brûlaient la fiente, recueillaient la suie; celle-ci, par la calcination, laissaient sublimer le sel ammoniac.

Aujourd'hui on le retire des eaux de lavage du gaz d'éclairage à la houille ; ces eaux renferment une grande quantité de sels d'ammonium et notamment de l'oxyde de carbonyle et d'ammonium. On traite ces eaux par l'oxyde de sulfuryle pour transformer ce sel en oxyde de sulfuryle et d'ammonium, on les filtre alors pour en séparer le goudron. On concentre la liqueur, puis on y ajoute du sel marin pour transformer tout le sel d'ammonium en chlorure d'ammonium. On évapore à sec ; puis on calcine le résidu, le chlorure d'ammonium seul se sublime.

On trouve encore des sels d'ammonium dans les urines putréfiées, on en retire du sel ammoniac par le même procédé.

§ 1764. *Propriétés.* — Le chlorure d'ammonium cristallise en longues aiguilles blanches formées par la réunion d'une foule de petits octaëdres, il possède une saveur piquante. Les cristaux ne renferment pas d'eau de cristallisation, à la chaleur rouge ils se volatilisent sans se fondre : on peut cependant le liquéfier en le chauffant dans un tube fermé, la pression de sa vapeur augmente alors son point d'ébullition. Le chlorure d'ammonium est très-tenace et difficile à réduire en poudre ; pour l'obtenir en poudre fine, on le dissout dans l'eau bouillante que l'on refroidit rapidement par l'agitation, il se précipite des cristaux que l'on dessèche et qui sont faciles à pulvériser. Sa densité est de 1,5. Le chlorure d'ammonium est soluble dans l'eau, 100 parties d'eau en dissolvent 36 parties à 18° et 89 à 100° ; la dissolution concentrée à chaud abandonne des cristaux par le refroidissement. Il se dissout aussi dans l'alcool. Le chlorure d'ammonium est décomposé par tous les corps qui ont de l'affinité pour le chlore, tels que les métaux positifs des deux premières séries, le fer, le zinc et l'étain, mais il faut l'aide d'une chaleur plus ou moins élevée;le potassium et le sodium le décomposent à une température assez basse. Le résultat de cette décomposition est de l'ammoniaque, de l'hydrogène et un chlorure du métal.

D'après Rose, si l'on fait passer des vapeurs d'anhydride de sulfuryle sur du chlorure d'ammonium en poudre, il s'y combine pour former un composé que l'eau décompose en chlorure d'hydrogène et oxyde de sulfuryle et d'ammonium.

A l'aide de la chaleur, le chlorure d'ammonium est décomposé par un grand nombre d'oxydes positifs, en donnant un chlorure et de l'ammoniaque (oxyde d'ammonium) :

$$O\begin{cases}M\\M\end{cases} + 2Cl,AzH^4 = 2Cl,M + O\begin{cases}AzH^4\\AzH^4\end{cases}$$

Sa dissolution dissout certains oxydes, chlorures, brômures et cyanures insolubles dans l'eau pure. C'est cette propriété qui la fait employer pour décaper les métaux avant leur étamage.

Les oxydes de nickel et de cobalt sont réduits par le chlorure d'ammonium, à l'état métallique.

§ 1765. *Usages.* — Le sel ammoniac est employé à un grand nombre d'usages, pour décaper les métaux, pour préparer l'ammoniaque, pour dissoudre le chlorure d'argent et argenter ainsi le cuivre et le laiton. Il entre dans la composition d'un lut pour les joints des tuyaux à vapeur, et qui est formé de 1 partie de sel ammoniac que l'on dissout dans 4 à 5 parties d'eau, on y ajoute 5 1/2 parties de limaille de fonte et 2 pour 100 de fleurs de soufre.

B. — SÉRIE BARYTIQUE.

§ 1766. Nous subdivisons cette série en quatre groupes :

1°. — Le *groupe barytique.*
2°. — Le *groupe strontique.*
3°. — Le *groupe calcique.*
4°. — Le *groupe magnésique.*

Les chlorures de cette série correspondent aux terres alcalines.

1°. — GROUPE BARYTIQUE.

§ 1767. Le groupe barytique contient un chlorure : le *chlorure de baryum* = Cl,Ba.

CHLORURE DE BARYUM = Cl,Ba.

§ 1768. On peut le préparer par plusieurs procédés :

1°. En dissolvant la baryte, ou l'oxyde de carbonyle et de baryum, ou bien le sulfure de baryum dans le chlorure d'hydrogène et en faisant cristalliser. Lorsqu'on introduit de la baryte caustique dans du gaz chlo-



rure d'hydrogène, elle devient incandescente, il se produit de l'eau et du chlorure de baryum.

2°. On calcine au rouge vif, dans un creuset de terre, un mélange de 15 parties d'oxyde de sulfuryle et de baryum, 9 de chlorure de calcium et 4 de charbon :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\Ba^2\end{cases} + 2\ Cl,Ca = O^2\begin{cases}SO^2\\Ca^2\end{cases} + 2\ Cl,Ba$$

On pulvérise la masse, on la traite par l'eau bouillante et on filtre rapidement, sans quoi, par la voie humide il se reformerait du chlorure de calcium et de l'oxyde de sulfuryle et de baryum insoluble.

Le chlorure de baryum est une substance blanche, cristalline, d'une saveur âcre, désagréable, vénéneuse ; il cristallise en tables carrées renfermant 1 molécule ou 14,75 pour 100 d'eau de cristallisation. Il est soluble dans l'eau, 100 parties de ce liquide en dissolvent 43,5 à 15° et 77 à 100°; il est moins soluble dans l'eau chargée de chlorure d'hydrogène; l'alcool en dissout 1/100 de son poids. Il est insoluble dans le chlorure d'hydrogène et celui-ci le précipite de sa dissolution aqueuse. A la chaleur rouge il décrépite, se fond en perdant son eau de cristallisation sans subir aucune altération. L'air ne le décompose pas.

2°. — GROUPE STRONTIQUE.

CHLORURE DE STRONTIUM = Cl,Sr.

§ 1769. On l'obtient comme le chlorure de baryum en calcinant un mélange d'oxyde de sulfuryle et de strontium, de chlorure de calcium et charbon. On le prépare encore en dissolvant dans le chlorure d'hydrogène l'oxyde de carbonyle et de strontium ou le sulfure de strontium et en faisant cristalliser.

Le chlorure de strontium cristallise en longues aiguilles renfermant 40 pour 100 ou 3 molécules d'eau de cristallisation qu'il abandonne par la chaleur ; à une températuce très-élevée il se fond. Le chlorure de strontium est soluble dans 1 1/2 fois son poids d'eau à 15° et dans les 4/5 de son poids d'eau bouillante. 1 partie de chlorure se dissout dans 24 parties d'alcool à 15° et dans 19 d'alcool bouillant : cette dissolution brûle avec une flamme rouge caractéristique. Le chlorure d'hydrogène concentré ne le dissout pas et le précipite de sa dissolution aqueuse. Le chlorure de strontium désséché absorbe 46 pour 100 de gaz ammoniaque pour former un composé analogue à celui que forme le chlorure de baryum.

Digitized by Google

3°. — GROUPE CALCIQUE.

CHLORURE DE CALCIUM = Cl,Ca.

§ 1770. Le chlorure de calcium se rencontre dans l'eau de mer et la plupart des eaux potables. On le prépare en dissolvant l'oxyde de carbonyle et de calcium dans le chlorure d'hydrogène et en faisant cristalliser par évaporation. On l'obtient en grande quantité en traitant par l'eau le résidu de la préparation de l'ammoniaque au moyen du chlorure d'ammonium et de la chaux. Ce résidu est un mélange de chlorure de calcium et de chaux, on sature la dissolution par le chlorure d'hydrogène et on évapore à sec.

Le chlorure de calcium cristallise en prismes avec 49,12 pour 100, ou 3 molécules d'eau de cristallisation ; il est blanc, il possède une saveur amère. Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il fond d'abord dans son eau de cristallisation, à 200° il perd 2 molécules d'eau et il reste une masse poreuse, très-déliquescent. A une température plus élevée il perd le restant de son eau et il éprouve alors la fusion ignée ; on le coule alors en plaques que l'on conserve dans un flacon bien sec et bien bouché. Le chlorure de calcium fondu possède la propriété d'être lumineux dans l'obscurité, c'est ce qui lui a valu le nom de *phosphore de Homberg*.

Le chlorure de calcium est très-déliquescente, il absorbe rapidement l'humidité, c'est ce qui fait employer le chlorure de calcium fondu pour désécher les gaz. Le chlorure de calcium est très-soluble dans l'eau, celle-ci peut en dissoudre 15 fois son poids à 15°. Lorsqu'il est anhydre il se combine à l'eau avec dégagement de chaleur ; mais s'il est hydraté il se produit un abaissement de température et en le mélangeant avec de la neige ou de la glace pilée on peut produire un froid de — 45° et capable de congeler le mercure. Le chlorure de calcium se dissout aussi très-bien dans l'alcool, 100 parties d'alcool à 80° en dissolvent 6 parties, si l'on évapore cette dissolution, il cristallise en lames renfermant 59 pour 100 d'alcool, celle-ci remplace donc l'eau de cristallisation.

Lorsqu'on calcine le chlorure de calcium à l'air, il est transformé en chaux et l'anhydride de carbonyle de l'air agissant, il se forme aussi de l'oxyde de carbonyle et de calcium ; mais cette altération est lente. Lorsqu'on calcine le chlorure de calcium avec de l'oxyde de sulfuryle et de baryum ou de strontium, il se produit de l'oxyde de sulfuryle et de calcium et du chlorure de baryum et de strontium ; si l'on traite alors la masse par l'eau, il ne tarde pas à se reformer du chlorure de calcium et de l'oxyde de sulfuryle et de baryum ou de strontium moins soluble que l'oxyde de sulfuryle et de calcium.

Digitized by Google

Le chlorure de calcium se combine aussi à l'ammoniaque, 100 parties absorbent 118,96 d'ammoniaquo, le composé obtenu a pour composition $\begin{matrix} Cl \\ Az^4 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Ca \\ H^{12} \end{matrix}\right.$ mais il perd son ammoniaque par la chaleur, ou par l'exposition à l'air, ou bien encore lorsqu'on l'humecte, c'est ce qui empêche de l'employer pour déssécher le gaz ammoniaque. Le chlorure de calcium saturé d'ammoniaquo s'enflamme dans le gaz chlore, celui-ci réagit sur l'ammoniaque pour former du chlorure d'ammonium et de l'azoture de chloro $Az\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right.$ qui se dédouble aussitôt en azote et chlore :

$$8\,Az\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right. + 6\,Cl,Cl = 6\,Cl,AzH^4 + \frac{Az,Az}{3\,Cl,Cl}$$

Lorsqu'on fait bouillir dans l'eau du chlorure de calcium avec de la chaux, si l'on filtre la dissolution chaude et si on la laisse refroidir lentement, il se dépose des longs cristaux renfermant 49 pour 100 d'eau de cristallisation, c'est un oxy-sulfure de calcium qui a poor formule $\begin{matrix} O^3 \\ Cl^2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Ca^6 \\ Ca^2 \end{matrix}\right.$. L'eau saturée de chlorure de calcium ne le décompose pas, mais l'eau pure et l'alcool le dédoublent en chlorure de calcium et chaux.

Le chlorure de calcium formo avec l'oxyde de chrômyle un sel déliques-qui a pour formule $\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Cr^2O^2 \\ Ca \end{matrix}\right.$, c'est de l'oxychlorure de chrômyle et de calcium.

4°. — GROUPE MAGNÉSIQUE.

CHLORURE DE MAGNÉSIUM = Cl,Mg.

§ 1771. Le chlorure de magnésium existe dans les eaux de la mer avec le chlorure de sodium, il reste dans les eaux-mères provenant de l'extraction du sel marin.

On le prépare en dissolvant de la magnésie dans du chlorure d'hydrogène, on concentre la liqueur par évaporation, par le refroidissement il se dépose des cristaux de chlorure de magnésium renfermant 2 1/2 molécules d'eau de cristallisation $2\,Cl,Mg + 5\,O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.$. Si l'on continue l'évaporation jusqu'à siccité, le chlorure de magnésium est décomposé par l'eau en oxyde de magnésium et chlorure d'hydrogène :

$$2Cl,Mg + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}Mg\\Mg\end{matrix}\right. + 2Cl,H.$$

Pour obtenir le chlorure de magnésium anhydre, on dissout de la magnésie dans du chlorure d'hydrogène concentré, on y ajoute du chlorure d'ammonium, il se produit un chlorure multiple $Cl^2\left\{\begin{matrix}Mg\\AzH^4\end{matrix}\right.$ très-stable ; on évapore à sec, puis on place le résidu dans un creuset de platine que l'on chauffe au rouge avec une lampe à alcool, il se dégage du chlorure d'ammonium et il reste du chlorure de magnésium anhydre fondu et qui se solidifie par le refroidissement en une masse blanche. Il est très-déliquescent, il est soluble dans 0,273 de son poids d'eau bouillante et 0,658 de son poids d'eau froide et dans 2 parties d'alcool. Il possède une saveur amère.

Il forme aussi, avec l'oxyde de chrômyle un oxychlorure $\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\Mg.\end{matrix}\right.$

C. — SÉRIE FERRIQUE.

§ 1772. Nous subdivisons cette série en 7 groupes :

1°. Le *groupe cérique.*
2°. Le *groupe manganique.*
3°. Le *groupe ferrique.*
4°. Le *groupe chromique.*
5°. Le *groupe cobaltique.*
6°. Le *groupe nickelique.*
7°. Le *groupe uranique.*

1°. — GROUPE CÉRIQUE.

§ 1773. Nous rangeons dans ce groupe un chloruro connu sous le nom de *protochlorure de cérium*, c'est le *chlorure de cérosum* = Cl,Ce.

CHLORURE DE CEROSUM = Cl,Ce.

§ 1774. On le prépare en faisant passer un courant de chlore sec sur du sulfure de cérosum chauffé au rouge :

$$3Cl,Cl + 2S\left\{\begin{matrix}Ce\\Ce\end{matrix}\right. = 4Cl,Ce + S,SCl^2$$

Ainsi obtenu, il est blanc, poreux, à la chaleur rouge il se fond, mais il n'est pas volatil. Il est soluble dans l'eau, cette dissolutio. est incolo-

Digitized by Google

re, mais elle jaunit à l'air, parce que le chlorure de cérosum se transforme en chlorure de céricum. L'alcool le dissout aussi et cette dissolution brûle avec une flamme verte. Le chlorure de cérosum est déliquescent. Il se transforme, au contact de l'air et des corps oxydants, en chlorure de céricum Cl^3,Ce^2, comme tous les chlorures de la série ferrique (§ 1732).

2°. — GROUPE MANGANIQUE.

CHLORURE DE MANGANOSUM = Cl,Mn.

§ 1775. *Synonymie.* — *Protochlorure de manganèse.*

§ 1776. On prépare le chlorure de manganosum en dissolvant le manganyle dans du chlorure d'hydrogène bouillant, on évapore à sec, on calcine le produit, on le redissout dans l'eau et on fait cristalliser.

On l'obtient encore en lavant le manganyle en poudre fine avec du chlorure d'hydrogène étendu qui enlève les sels terreux : ensuite on le calcine au rouge obscur avec 1/2 partie de chlorure d'ammonium il reste du chlorure de manganosum mélangé de manganyle non décomposé. On reprend la masse par l'eau bouillante qui dissout le chlorure seul et on fait cristalliser. Il se produit du chlorure de manganosum et il se dégage de l'eau, de l'azote et de l'ammoniaque.

Le chlorure de manganosum cristallise en tables roses renfermant 37,23 pour 100 d'eau de cristallisation, ce qui correspond à 2 molécules d'eau ; à 88° elles perdent les 3/4 de leur eau et laisse alors une masse pulvérulente. Le chlorure anhydre, fondu à l'abri de l'air, se présente en masse feuilletée, brillante, d'une couleur rose. Les cristaux de chlorure de manganosum sont très-déliquescents, ils s'effleurissent à l'air. Ils sont solubles dans l'eau, et leur solubilité augmente jusqu'à 62°, à cette température 100 parties d'eau en dissolvent 55 parties ; alors la solubilité diminue à mesure que la température augmente ; cette dissolution est rose un peu rougeâtre. Le chlorure de manganosum se dissout aussi dans l'alcool, cette dissolution est verte et brûle avec une flamme verte ; par le refroidissement, elle laisse déposer des cristaux incolores, qui proviennent d'une combinaison du chlorure de manganosum et d'alcool et que nous considérons comme un oxychlorure de manganosum et d'éthyle $\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\left\{\begin{matrix} (C^2H^5)^2 \\ Mn \end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.$.

Lorsqu'on fond le chlorure de manganosum au contact de l'air, il se transforme en une masse noire, brillante, qui a pour formule $Cl^4\left\{\begin{matrix} Mn^2 \\ Mn \end{matrix}\right.$, c'est du chlorure de manganicum et de manganosum. Le même composé

se forme, lorsqu'on expose aux rayons solaires une dissolution aqueuse de chlorure de manganosum. Dans ces deux cas, une partie du manganèse est oxydé par l'oxygène de l'air.

3°. — GROUPE FERRIQUE.

CHLORURE DE FERROSUM = Cl,Fe.

§ 1777. *Synonymie. — Protochlorure de fer, chlorure ferreux.*

§ 1778. *Propriétés.* — On prépare le chlorure de ferrosum en faisant passer du chlorure d'hydrogène sec sur de la limaille de fer chauffée au rouge, il se volatilise et se condense en paillettes blanches cubiques. Il est très-soluble dans l'eau, il s'y combine avec dégagement de chaleur; il se dissout aussi dans l'alcool. Le chlorure de ferrosum est décomposé par l'hydrogène à l'aide de la chaleur en donnant du chlorure d'hydrogène et du fer pur cristallisé (§ 1740). Il absorbe l'oxygène de l'air pour se transformer en oxyde de ferricum et chlorure de ferricum (§ 1732).

Le chlorure de ferrosum absorbe le gaz ammoniaque pour former une substance blanche, pulvérulente, qui perd l'ammoniaque par la chaleur; elle se décompose à l'air dont elle absorbe l'eau et l'oxygène pour former un chlorure contenant moins de chlore et un chlorure multiple de ferrosum et d'ammmonium $Cl^2\begin{cases}Fe\\AzH^4\end{cases}$.

On prépare encore le chlorure de ferrosum par voie humide en dissolvant le fer dans du chlorure d'hydrogène ; par l'évaporation il se dépose des cristaux verdâtres qui ont pour formule $Cl,Fe + 2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$. A une température élevée il se fond dans son eau de cristallisation et il reste une masse blanche si l'on opère à l'abri de l'air ; mais à l'air libre, il se produit du chlorure de ferricum qui se dégage avec l'eau et il reste un chlorure basique vert foncé, fusible et cristallisé en écailles, il est décomposé par l'eau en chlorure de ferrosum qui se dissout et en oxyde de ferrosum qui se transforme rapidement en oxyde de ferricum.

3°. — GROUPE MOLYBDIQUE.

CHLORURE DE MOLYBDOSUM = Cl,Mo.

§ 1779. On le prépare anhydre en faisant passer des vapeurs de chlorure de molybdicum (Cl^3,Mo) sur du molybdène chauffé au rouge. On

Digitized by Google

obtient ainsi une masse rouge, insoluble dans l'eau, volatil lorsqu'on la chauffe à l'abri de l'air. Lorsqu'on la fait digérer avec de la potasse, elle se transforme en oxyde de molybdosum hydraté.

On peut obtenir le chlorure de molybdosum par voie humide en dissolvant, jusqu'à saturation, de l'oxyde de molybdosum hydraté dans le chlorure d'hydrogène. La dissolution ainsi obtenue est d'un rouge foncé. Par l'évaporation, elle donne une masse noire. Lorsqu'on la chauffe dans le vide, elle dégage de l'eau et du chlorure d'hydrogène et laisse une poudre noire, insoluble dans l'eau, qui est un chlorure renfermant moins de chlore. Le chlorure obtenu par voie humide est donc soluble dans l'eau, tandis que le chlorure préparé par voie sèche y est insoluble.

Les chlorures des groupes tungstique et vanadique sont inconnus.

4°. — GROUPE CHROMIQUE.

CHLORURE DE CHRÔMOSUM = Cl,Cr.

§ 1780. *Synonymie. — Protochlorure de chrôme, chlorure chrômeux.*

On le prépare en faisant passer un courant d'hydrogène pur et sec sur du chlorure de chrômicum (Cl^2,Cr^3) chauffé au rouge.

Ce corps est blanc, soluble dans l'eau qu'il colore en bleu, cette dissolution absorbe l'oxygène de l'air pour former un oxychlorure de chrômosum et de chrômicum qui a pour formule $\begin{matrix} O \\ Cl^3 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Cr^1 \\ Cr^2 \end{matrix}\right.$. L'oxyde de nitryle et le binitryle colorent cette même liqueur en brun.

Si l'on verse de l'oxyde d'acétyle et de sodium dans une dissolution de chlorure de chrômosum, il se produit du chlorure de sodium et un précipité rouge cristallin d'oxyde d'acétyle et de chrômosum $O\left\{\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cr \end{matrix}\right.$

$$O\left\{\begin{matrix} C^2H^3O \\ Na \end{matrix}\right. + Cl,Cr = Cl,Na + O\left\{\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cr \end{matrix}\right.$$

Lorsqu'on ajoute du chlorure de chrômosum dans une dissolution d'oxyde de sulfuryle et de potassium, et si alors on y verse une quantité d'alcool suffisante pour y produire un léger précipité, il se produit, au bout de quelques semaines des cristaux bleus prismatiques rhomboïdaux, ce sel est un alun de chromosum, c'est-à-dire de l'oxyde de sulfuryle, de potassium et de chrômosum dont la formule est : $O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ K \\ Cr \end{matrix}\right. + 3O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.$

Pour réussir, il faut opérer dans un flaçon à l'émeri bien bouché et que

Digitized by Google

l'on remplit entièrement pour empêcher tout contact de l'air. Ce sel se précipite, il est soluble dans l'eau, sa dissolution est bleue, mais elle verdit à l'air.

§ 1781. On connait un chlorure du radical chromyle (Cl^2,Cr^2O^2). Pour l'obtenir, on fond dans un creuset de terre un mélange de 10 parties de chlorure de sodium et 17 d'oxyde de chrômyle et de potassium acide ($O^2\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\K\\H\end{matrix}\right.$). On coule la matière fondue sur une feuille de tôle et on casse la plaque en fragments que l'on introduit dans une cornue en verre avec 30 parties d'oxyde de sulfuryle concentré. On chauffe légèrement, et on refroidit le récipient dans de la glace. Il s'y condense un liquide rouge, d'une densité de 1,71, qui bout vers 120°. Il se décompose au contact de l'eau en oxyde de chrômyle et chlorure d'hydrogène :

$$Cl^2,Cr^2O^2 \;+\; 2\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \;=\; O^2\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\H^2\end{matrix}\right. \;+\; 2\,Cl,H$$

On doit le conserver dans des tubes fermés à la lampe. Si l'on fait bouillir une dissolution d'oxyde chrômyle, de potassium et d'hydrogène $O^2\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\K\\H\end{matrix}\right.$ avec du chlorure d'hydrogène, jusqu'à ce qu'il se dégage du chlore, on obtient une liqueur brune qui, par refroidissement, laisse déposer des cristaux orangés qui sont de l'oxychlorure de chrômyle et de potassium $\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\K\end{matrix}\right.$.

5°. — GROUPE COBALTIQUE.

CHLORURE DE COBALTOSUM = Cl,Co.

§ 1782. *Synonymie.* — *Chlorure de cobalt, chlorure cobalteux.*

On prépare ce composé en dissolvant, dans le chlorure d'hydrogène étendu, soit l'oxyde de cobaltosum, soit l'oxyde de carbonyle et de cobaltosum ; ou bien en attaquant le cobalt par le chlorure d'hydrogène concentré et bouillant.

La dissolution du chlorure de cobaltosum est rouge, elle donne par l'évaporation des cristaux d'un rouge groseille de chlorure hydraté, solubles dans l'alcool et qui se fondent dans leur eau de cristallisation. Les cristaux de chlorure de cobaltosum, qui sont roses à froid, deviennent bleus lorsqu'on les chauffe légèrement, sans pour cela abandonner de l'eau, car ils redeviennent roses en se refroidissant : on en a conclu que le chlorure de cobaltosum possédait deux états isomériques. Lorsqu'on chauffe à une haute température le chlorure de cobaltosum, il se décom-

Digitized by Google

pose, il se dégage du chlorure d'hydrogène et il reste un oxychlorure de cobaltosum :

$$4\,\mathrm{Cl,Co} + \mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right. = 2\,\mathrm{Cl,H} + \begin{matrix}\mathrm{O}\\\mathrm{Cl^2}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Co^2}\\\mathrm{Co^2}\end{matrix}\right.$$

A une température plus élevée, ce dernier se dédouble en anhydride de cobaltosum et en chlorure de cobaltosum anhydre qui se sublime. Celui-ci est bleu et devient rose par le refroidissement : il est peu soluble dans l'eau, mais il absorbe bientôt l'humidité de l'air et alors sa solubilité augmente.

Le chlorure de cobaltosum anhydre absorbe le gaz ammoniaque pour former un composé blanc-rougeâtre qui a pour formule $\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\\mathrm{Az^2}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Co}\\\mathrm{H^6}\end{matrix}\right.$.

La dissolution de chlorure de cobaltosum, qui est rouge à froid, possède la propriété de devenir bleue par l'action de la chaleur, surtout si elle est acide : c'est ce qui lui a valu le nom d'*encre sympathique*. Lorsqu'on trace avec celle-ci des caractères sur une feuille de papier blanc, ils ne sont guère apparents attendu que le chlorure est rose pâle. Mais si l'on chauffe le papier, le chlorure se transforme en sa modification bleue et les caractères apparaissent, mais à mesure que le papier se refroidit, les caractères disparaissent pour autant que le papier n'ait pas été exposé à une trop forte chaleur, auquel cas l'écriture devient noire et persistante. Les caractères ne sont bleus que si chlorure de cobaltosum est pur. Si la dissolution renferme une certaine quantité de nickel ou de fer, ils deviennent verts ; c'est là un moyen pour reconnaître le degré de pureté du chlorure de cobaltosum.

6°. — GROUPE NICKELIQUE.

CHLORURE DE NICKELOSUM = Cl,Ni.

§ 1783. *Synonymie. — Chlorure de nickel, chlorure nickeleux.*

On le prépare en faisant passer un courant de chlore sur du nickel en poudre et chauffé au rouge, il y a incandescence et il se produit du chlorure de nichelosum en petites paillettes d'un jaune d'or, grasses au toucher et volatiles. Le chlorure ainsi obtenu paraît insoluble dans l'eau, cependant par l'ébullition prolongée, il s'y dissout en donnant une liqueur verte. Il est déliquescent. il absorbe peu à peu l'humidité de l'air et devient vert. Il est décomposé par l'hydrogène à la chaleur rouge et le nickel est réduit en masse brillante.

On peut préparer du chlorure de nickelosum hydraté en dissolvant l'oxyde de nickelosum ou l'oxyde de carbonyle et de nickelosum dans le

Digitized by Google

chlorure d'hydrogène ; on évapore et on obtient des cristaux verts très-déliquescents. solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. A une température élevée ils perdent leur eau de cristallisation et deviennent jaunes.

Le chlorure do nickelosum anhydre absorbe le gaz ammoniaque pour former un composé blanc qui a pour formule $\begin{matrix}Cl\\Az^3\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Co\\H^9\end{matrix}\right.$ (Rose) et qui, par la chaleur, se décompose en chlorure d'ammonium, ammoniaque et azote qui se dégagent, et il reste du nickel.

Lorsqu'on l'arrose avec de l'eau, une partie s'y dissout en donnant une liqueur bleue et il reste de l'oxyde de nickelosum :

$$2\,Cl,Ni \;+\; O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \;=\; 2\,Cl,H \;+\; O\left\{\begin{matrix}Ni\\Ni\end{matrix}\right.$$

7°. — GROUPE URANIQUE.

CHLORURE D'URANIOSUM $= Cl,Ur$.

§ 1784. *Synonymie.* — Protochlorure d'uranium.

Peligot l'a préparé en faisant passer un courant de chlore sur un mélange intime d'oxyde d'uraniosum et de charbon chauffé dans un tube de verre. Le chlorure se volatilise et se condense dans la partie froide du tube en petits octaëdres, brillants, d'un vert foncé, très-déliquescents, leur dissolution est verte.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur de l'oxyde d'uraniosum, on obtient un composé que Peligot considère comme du chlorure d'un radical Ur^2O qu'il appelle *uranyle,* ce composé a donc pour formule Cl,Ur^2O. Le chlorure d'uranyle peut se combiner aux chlorures de potassium et d'ammonium pour former des chlorures multiples qui ont pour formules:

$$Cl^2\left\{\begin{matrix}Ur^2O\\K\end{matrix}\right. \;+\; O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \text{ et } Cl^2\left\{\begin{matrix}Ur^2O\\AzH^4\end{matrix}\right. \;+\; O\left\{\begin{matrix}H\\H.\end{matrix}\right.$$

D. — SÉRIE STANNIQUE.

§ 1785. La série stannique comprend des chlorures correspondant aux oxydes positifs monatomiques de la série stannique et que nous subdivisons comme eux en 10 groupes :

1°. Le *groupe stannique.*
2°. Le *groupe plombique.*
3°. Le *groupe thallique.*
4°. Le *groupe zincique.*
5°. Le *groupe cadmique.*
6°. Le *groupe titanique.*

Digitized by Google

7°. Le *groupe tantalique*.
8°. Le *groupe pélopique*.
9°. Le *groupe niobique*.
10°. Le *groupe ilménique*.

Les cinq derniers groupes sont très-peu connus.

GROUPE STANNIQUE.

CHLORURE D'ÉTAIN = Cl,Sn.

§ 1786. *Synonymie.* — *Protochlorure d'étain, chlorure stanneux.*

§ 1787. *Préparation.* — On prépare le chlorure d'étain par voie sèche en faisant passer du gaz chlorure d'hydrogène sur de l'étain chauffé au rouge. On l'obtient encore en chauffant lentement jusqu'au rouge, dans une cornue en verre, un mélange à poids égaux d'étain et de chlorure de mercuricum ; il se volatilise du mercure. Il se produit ici 2 doubles décompositions successives ; une première double décomposition donne lieu à du chlorure d'étain et à un amalgame d'étain et de mercure :

$$\text{Cl,Hg} + \text{Sn,Sn} = \text{Cl,Sn} + \text{Sn,Hg}.$$

Cet amalgame, en présence d'une autre molécule de chlorure de mercuricum, donne encore du chlorure d'étain et du mercure :

$$\text{Sn,Hg} + \text{Cl,Hg} = \text{Cl,Sn} + \text{Hg,Hg}.$$

On prépare le chlorure d'étain par voie humide en dissolvant l'étain dans du chlorure d'hydrogène concentré et bouillant ; la dissolution a lieu avec dégagement d'hydrogène. La liqueur donne par évaporation, des cristaux qui ont pour formule $\text{Cl,Sn} + \text{O}\begin{cases}\text{H}\\ \text{H}.\end{cases}$

§ 1788. *Propriétés.* — Le chlorure d'étain anhydre se présente sous forme d'une masse grise, brillante, à cassure vitreuse, d'une saveur astringente ; il est fusible et volatil au rouge blanc. Lorsqu'on l'introduit dans un flacon de chlore, il absorbe ce gaz avec dégagement de chaleur et de lumière et il se transforme en chlorure de chlorostannyle Cl,ClSn. Il est soluble dans l'eau, et il se produit, en se dissolvant, un froid considérable.

Le chlorure d'étain hydraté cristallise en octaëdres volumineux, transparents Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il est décomposé

Digitized by Google

en partie. par l'eau, en oxyde d'étain et chlorure d'hydrogène qui se dégage :

$$2\,Cl,Sn \quad + \quad O\begin{cases}H\\H\end{cases} \quad = \quad O\begin{cases}Sn\\Sn\end{cases} \quad + \quad 2\,Cl,H.$$

L'oxyde d'étain formé se combine au chlorure non décomposé, pour former un oxychlorure qui a pour formule $\begin{matrix}O\\Cl^2\end{matrix}\begin{cases}Sn^2\\Sn^2\end{cases}$. A une température plus élevée, ce dernier se décompose en chlorure d'étain qui sublime et en oxyde d'étain qui reste.

Le chlorure d'étain se dissout dans une petite quantité d'eau, mais une grande quantité d'eau le décompose en partie en chlorure d'hydrogène et en oxyde d'étain qui se combine au chlorure d'étain non décomposé pour former l'oxychlorure que nous venons de citer et qui se précipite ; un excès de chlorure d'hydrogène, versé dans la liqueur, empêche cette décomposition. Cet oxychlorure se dissout dans la potasse caustique, en donnant lieu à de l'oxyde de stannyle et de potassium et au bout de quelque temps il se précipite de l'étain provenant de la décomposition de l'oxyde d'étain qui se transforme en oxyde de stannyle qui se combine à la potasse :

$$O\begin{cases}Sn\\Sn\end{cases} \quad + \quad O\begin{cases}Sn\\Sn\end{cases} \quad = \quad O,Sn^2O \quad + \quad Sn,Sn,$$

Le chlorure d'étain est très-avide d'oxygène et de chlore, il réduit en tout ou en partie certains oxydes et chlorures pour se transformer lui-même en oxyde de stannyle ou en chlorure de chlorostannyle. Lorsqu'il est encore humide, il absorbe rapidement l'oxygène pour se transformer en chlorure de chlorostannyle et un composé insoluble qui est un oxychlorure de stannyle et de chlorostannyle :

$$8\,Cl,Sn \quad + \quad 2\,O,O \quad = \quad Cl^2,Sn^2Cl^2 \quad + \quad \begin{matrix}O^2\\Cl^2\end{matrix}\begin{cases}2Sn^2O\\Sn^2Cl^2\end{cases}$$

Le chlorure d'étain est décomposé par l'oxyde de nitrylo à l'aide de la chaleur, il se produit de l'oxyde de stannyle et il se forme de l'eau régale:

$$2\,O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} \quad + \quad 2\,Cl,Sn \quad = \quad \frac{O^2\begin{cases}Sn^2O\\H^2\end{cases}}{O\begin{cases}H\\H\end{cases}} \quad + \quad \frac{2\,Cl,AzO^2}{AzO^2,AzO^2}$$

Le chlorure d'étain réduit aussi l'anhydride de bisulfuryle en donnant de l'oxyde de stannyle et du sulfure de chlorosulfuryle ; la masse s'échauffe considérablement :

Digitized by Google

$$2O,SO + 4Cl,Sn = 2O,Sn^2O + Cl^2,S^2Cl^2.$$

Les oxydes d'arsénicum, d'arsényle, d'antimonicum, de zinc et d'argent sont réduits complètement par le chlorure d'étain.

Le chlorure d'étain ramène à un degré inférieur d'oxydation les oxydes de molybdyle, de tungstyle, de manganicum, de ferricum, de cupricum, etc.

Avec l'oxyde de plomb, il donne du chlorure de plomb et de l'oxyde de stannyle.

Il fait passer le chlorure de mercuricum Cl,Hg à l'état de chlorure de mercurosum Cl,Hg^2.

Le cyanure de mercuricum donne lieu à la formation de cyanure d'hydrogène et à un précipité gris qui est un mélange de mercure et d'oxyde de stannyle.

Enfin le chlorure d'étain produit, dans la solution de chlorure d'auricum, un précipité de pourpre de Cassius (§ 495).

D'après Persoz, le chlorure d'étain anhydre n'absorbe pas le gaz ammoniac à la température ordinaire ; fondu et refroidi dans ce gaz, il en absorberait une molécule.

§ 1789. *Usages.* — Le chlorure d'étain est connu dans le commerce sous le nom de *sel d'étain*. Avec l'oxyde de nitryle, il forme l'étain des teinturiers. On l'emploie pour fabriquer les toiles peintes, pour produire des enlevages blancs sur des fonds colorés par l'oxyde de ferricum ; il agit de même sur les fonds bistrés colorés par le manganyle. Enfin, on s'en sert encore pour préparer le bleu et le vert d'application et pour aviver le rouge turc.

2°. — GROUPE PLOMBIQUE.

CHLORURE DE PLOMB = Cl,Pb.

§ 1790. *Préparation.* — On obtient le chlorure de plomb par plusieurs méthodes :

1°. En faisant bouillir de la litharge dans du chlorure d'hydrogène jusqu'à saturation, le chlorure de plomb cristallise par le refroidissement ; l'action cesse aussitôt que la liqueur est saturée de chlorure.

2°. En faisant passer du chlore sur du plomb chauffé au rouge.

3°. En versant du chlorure de sodium dans une dissolution concentrée d'un sel de plomb.

4°. On peut l'obtenir en cristaux en le faisant dissoudre à chaud dans l'oxyde de nitryle ou le chlorure d'hydrogène et en laissant refroidir lentement la liqueur.

Digitized by Google

§ 1791. *Propriétés.* — Le chlorure de plomb se présente en lamelles nacrées, blanches. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, 135 parties d'eau en dissolvent seulement 1 partie, mais il se dissout dans 33 parties d'eau bouillante ; il est insoluble dans l'alcool, mais si celui-ci renferme plus de 34 pour 100 d'eau il s'y dissout en quantité d'autant plus grande que l'alcool est plus étendu. Le chlorure d'hydrogène bouillant le dissout et le dépose en cristaux par refroidissement. Le chlorure de plomb est fusible et il se prend, par refroidissement, en une masse grise, transparente flexible, tendre, à laquelle on a donné le nom de *plomb corné.* A la chaleur rouge, il se volatilise et répand des fumées blanches abondantes. Lorsqu'on le chauffe à l'air, il se vaporise en partie et il reste un résidu jaune qui est un oxychlorure. Les alcalis et les sels de carbonyle alcalins décomposent le chlorure de plomb, le transforment d'abord en oxychlorure, puis ils le décomposent complètement et il reste de l'oxyde de plomb ou de l'oxyde de carbonyle de plomb, tandis qu'il s'est produit un chlorure alcalin.

§ 1792 *Oxychlorures de plomb.* — Le chlorure de plomb peut se combiner à l'oxyde de plomb en plusieurs proportions pour former des oxychlorures d'une couleur jaune d'or, très-fusibles et ils cristallisent par refroidissement en gros octaëdres ; ils perforent les creusets. Ces composés sont employés en peinture, sous les noms de *jaune minéral, jaune de Cassel, jaune de Turner, jaune de Paris, jaune de Vérone.*

On en rencontre deux dans la nature, ils ont pour formules : $\begin{matrix} O \\ Cl^2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Pb^2 \\ Pb^2 \end{matrix}\right.$ et $\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Pb^2 \\ Pb, \end{matrix}\right.$ ils sont solubles dans les acides.

On connaît encore d'autres oxychlorures qui ont pour formules : $\begin{matrix} O^3 \\ Cl^2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Pb^6 \\ Pb^2 \end{matrix}\right.$ et $\begin{matrix} O^7 \\ Cl^2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Pb^{14} \\ Pb^2 \end{matrix}\right.$. On obtient ce dernier :

1°. En fondant 1 partie de chlorure de plomb avec 6 à 8 de litharge.

2°. En fondant 10 parties de litharge et 7 de chlorure de sodium.

3°. En décomposant le sel marin par la litharge en présence de l'eau. On délaye la litharge en consistance de bouillie avec le quart de son poids de chlorure de sodium, puis on calcine le mélange, qui devient d'un beau jaune.

Lorsqu'on mêle des sels basiques de plomb avec des chlorures métalliques, on obtient un oxychlorure qui a pour formule $\begin{matrix} O^5 \\ Cl^2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Pb^{10} \\ Pb^2 \end{matrix}\right.$.

3°. — GROUPE THALLIQUE.

CHLORURE DE THALLIUM = Cl, Th.

§ 1793. On peut obtenir le chloruro de thallium par l'action du chlore

ou de l'eau régale sur le métal, il se dépose de sa dissolution aqueuse sous forme de magnifiques lamelles jaunes, qui paraissent appartenir au système rhomboëdrique.

Le chlorure d'hydrogène et les chlorures solubles produisent, dans la solution des sels de thallium, un précipité blanc de chlorure de thallium ressemblant au chlorure d'argent, mais un peu soluble dans l'eau, d'ailleurs fort peu soluble dans l'ammoniaque et inaltérable à la lumière.

4°. — GROUPE ZINCIQUE.

CHLORURE DE ZINC = Cl,Zn.

§ 1794. *Préparation* — On prépare le chlorure de zinc, en faisant passer un courant de chlore sur du zinc très-divisé, ou bien en distillant un mélange de limaille de zinc et de chlorure de mercuricum. On peut l'obtenir par voie humide en dissolvant le zinc dans le chlorure d'hydrogène et en évaporant la liqueur, il cristallise alors par refroidissement en une masse cristallino blanche.

§ 1795. *Propriétés.* — Le chlorure de zinc est blanc, il a un aspect gras, ce qui lui a valu le nom de *beurre de zinc*. Il est déliquescent, très-fusible, mais il ne distille qu'à la chaleur rouge. Il est très-soluble dans l'eau, et si l'on concentre cette dissolution par la chaleur, on remarque que la température de l'ébullition s'élève jusqu'à 250° point auquel elle reste stationnaire parceque le chlorure de zinc abandonne son eau de cristallisation sans cesser d'être liquide. On peut alors le chauffer jusqu'à 400°, sans qu'il donne des vapeurs abondantes. Cette propriété permet d'employer la dissolution de chlorure de zinc pour remplacer les bains d'huile servant à chauffer les corps à une température déterminée. Le chlorure de zinc est aussi soluble dans l'alcool anhydre et il cristallise de cette dissolution en aiguilles renfermant 15 pour cent d'alcool.

Lorsqu'on chauffe au rouge le chloruro de zinc anhydre au contact de l'air, il se transforme en oxyde de zinc et il se dégage du chlore.

Si l'on chauffe fortement le chlorure de zinc hydraté, il fait la double décomposition avec l'eau, il se dégage du chlorure d'hydrogène et il reste un oxychloruro :

$$20\,\mathrm{Cl,Zn} + 9\,\mathrm{O}\begin{cases}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{cases} = 18\,\mathrm{Cl,H} + \begin{matrix}\mathrm{O}^9\\\mathrm{Cl}^2\end{matrix}\begin{cases}\mathrm{Zn}^{18}\\\mathrm{Zn}^2\end{cases}$$

D'après Masson, le chlorure de zinc anhydre possède la propriété d'enlever l'eau à l'alcool, à l'aide de la chaleur, il le transforme ainsi en éther en devenant lui-même chlorure hydraté.

§ 1796. *Oxychlorures de zinc.* — Le chlorure de zinc se combine en

plusieurs proportions à l'oxyde de zinc pour former des oxychlorures. D'après Schindler, lorsqu'on fait bouillir de la limaille de zinc avec du chlorure de zinc jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d hydrogène, ou bien lorsqu'on précipite incomplétement le chlorure de zinc par un alcali, on obtient un précipité blanc qui a pour formule : $\begin{matrix} O^3 \\ Cl^2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Zn^6 \\ Zn^2 \end{matrix}\right. + 4\, O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.$.

Par la fusion prolongée du chlorure de zinc hydraté, il se produit un oxychlorure qui a pour formule $\begin{matrix} O^9 \\ Cl^2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Zn^{18} \\ Zn^2 \end{matrix}\right.$, il retient de l'eau qu'il abandonne à la chaleur rouge.

D'après Kane, lorsqu'on précipite le chlorure de zinc par un léger excès d'ammoniaque, il se produit un oxychlorure qui a pour formule $\begin{matrix} O^6 \\ Cl^2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Zn^{12} \\ Zn^2 \end{matrix}\right. + 10\, O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.$; à 100° il perd 4 molécules d'eau et se transforme en une poudre blanche. insoluble.

6°. — GROUPE CADMIQUE.

CHLORURE DE CADMIUM = Cl,Cd.

§ 1797. Il est insomorphe avec le chlorure de zinc. On le prépare en dissolvant le cadmium dans le chlorure d'hydrogène, il cristallise par le refroidissement en prismes rectangulaires hydratés, transparents, efflorescents dans l'air sec. Le chlorure de cadmium est très-soluble dans l'eau. Par la chaleur, il perd son eau ; il se fond en-dessous du rouge et se prend par refroidissement en masse lamelleuse, transparente, qui absorbe l'humidité de l'air et se transforme en une poudre blanche. A une température plus élevée, il se volatilise et se sublime en paillettes blanches.

E. — SÉRIE CUIVRIQUE

§ 1798. Nous subdivisons la série cuivrique en trois groupes de chlorures correspondant aux groupes d'oxydes positifs de la série cuivrique, savoir :

1°. Le *groupe cuivrique.*
2°. Le *groupe mercurique.*
3°. Le *groupe argentique.*

1°. — GROUPE CUIVRIQUE.

§ 1799. Le groupe cuivrique comprend deux chlorures :

a. Le *chlorure de cuprosum.*
b. Le *chlorure de cupricum.*

a. — CHLORURE DE CUPROSUM — Cl,Cu^2.

§ 1800. *Synonymie*. — *Protochlorure de cuivre, chlorure cuivreux.*

§ 1801. *Préparation*. — On peut obtenir le chlorure de cuprosum par plusieurs procédés :

1°. En faisant passer un courant de chlore sur de la limaille de cuivre en excès chauffée au rouge.

2°. En chauffant un mélange de 1 partie de limaille de cuivre et 2 parties de chlorure de mercuricum, le mercure se volatilise. Dans une première double décomposition, il se produit du chlorure de cuprosum et un amalgame de cuivre :

$$Cl,Hg \ + \ 2Cu,Cu \ = \ Cl,Cu^2 \ + \ Cu^2,Hg$$

Cet amalgame, en présence du chlorure de mercuricum, donne encore du chlorure de cuprosum et du mercure :

$$Cu^2,Hg \ + \ Cl,Hg \ = \ Cl,Cu^2 \ + \ Hg,Hg$$

3°. En faisant bouillir une dissolution de chlorure de cupricum, avec du cuivre très-divisé ; la liqueur, qui était verte, devient brune, et il se précipite du chlorure de cuprosum en poudre blanche cristalline.

4°. En versant, dans une dissolution de chlorure de cupricum, une dissolution concentrée de chlorure d'étain à laquelle on a ajouté du chlorure d'hydrogène pour empêcher sa décomposition ; il se produit un précipité blanc qu'on lave.

§ 1802. *Propriétés*.— Le chlorure de cuprosum est blanc, à peu près insoluble dans l'eau. Il se dissout dans le chlorure d'hydrogène concentré, la liqueur se colore légèrement en brun ; par le refroidissement cette dissolution laisse déposer le chlorure de cuprosum en petits cristaux octaèdriques incolores ; l'eau le précipite de cette même liqueur, en une poudre blanche, pesante ; cette dissolution est un réductif puissant, elle précipite l'or de ses dissolutions, elle verdit à l'air et le chlorure de cuprosum se transforme en chlorure de cupricum ; si l'on y verse de l'oxyde de sulfuryle et de ferrosum, le cuivre est réduit à l'état métallique.

Le chlorure de cuprosum se fond à 400°, à la chaleur blanche il se volatilise. Au contact de l'air il devient vert, il se transforme en un oxychlorure de cupricum qui a pour formule $\begin{matrix} O^3 \\ Cl^2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Cu^6 \\ Cu^2 \end{matrix}\right. + 4\,O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.$.

L'oxyde de nitryle dissout le chlorure de cuprosum.

La potasse et la soude précipitent, de sa dissolution dans le chlorure d'hydrogène, de l'oxyde de cuprosum hydraté, jaune :

$$Cl,Cu^2 \ + \ O\left\{\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right. \ = \ Cl,K \ + \ O\left\{\begin{matrix} Cu^2 \\ H \end{matrix}\right.$$

L'ammoniaque dissout le chlorure de cuprosum ; si l'on opère à l'abri de l'air la solution est incolore, mais elle bleuit à l'air parceque le chlorure de cuprosum se transforme en chlorure de cupricum ; on n'a pas encore étudié la réaction qui se produit dans cette circonstance.

b. — CHLORURE DE CUPRICUM = Cl,Cu.

§ 1803. *Synonymie* — *Bichlorure de cuivre, oxyde cuivrique,*

§ 1804. *Préparation.* — On le prépare :

1°. En chauffant de la limaille de cuivre dans un courant de chlore en excès.

2°. En dissolvant le cuivre dans un excès d'eau régale et évaporant à sec.

3°. En dissolvant l'oxyde de cupricum dans le chlorure d'hydrogène.

4°. En précipitant l'oxyde de sulfuryle et de cupricum par le chlorure de calcium, et en y ajoutant de l'alcool qui précipite l'oxyde de sulfuryle et de calcium et qui dissout le chlorure de cupricum.

§ 1805. *Propriétés.* — Le chlorure de cupricum anhydre est brun-jaunâtre ; à une température inférieure à 200° il se décompose en chlore et chlorure ee cuprosum :

$$2Cl,Cu + 2Cl,Cu = Cl,Cl + 2Cl,Cu^2.$$

Il est déliquescent. Il se dissout dans l'eau, la dissolution est bleue si elle est étendue, et verte si elle est concentrée. Par évaporation, elle dépose des petites aiguilles d'un bleu-verdâtre de chlorure hydraté $\begin{matrix} Cl \\ O \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Cu \\ H^2 \end{matrix}\right.$, très-solubles dans l'alcool ; par l'action de la chaleur, elles se fondent, elles perdent leur eau et se transforment en une masse brunâtre, pulvérulente, qui est du chlorure anhydre, à l'air il reprend son eau et sa couleur primitive. Le chlorure de cupricum est soluble dans l'alcool, à laquelle il communique la propriété de brûler avec une flamme verte.

Le chlorure de cupricum possède la propriété d'absorber le gaz ammoniaque, il se boursoufle et donne un composé pulvérulent, bleu, qui, d'après Faraday, aurait pour formule $\begin{matrix} Cl \\ Az^3 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Cu \\ H^9 \end{matrix}\right.$. Ce composé est soluble dans l'eau ; la chaleur le décompose, il se dégage de l'azote, de l'ammoniaque, du chlorure d'ammonium et il reste du chlorure de cuprosum. Le chlorure de cupricum abandonne donc du chlore par la chaleur :

$$2Cl,Cu, + 2Cl,Cu = 2Cl,Cu^2 + Cl,Cl.$$

Le chlore transforme une partie de l'ammoniaque en chlorure d'ammonium en dégageant de l'azote (§ 141); l'autre partie se dégage.



Lorsqu'on fait passer un courant d'ammoniaque dans une dissolution de chlorure decuprieum, il se dépose, par refroidissement, des petits cristaux octaëdriques ou prismatiques d'un bleu foncé et qui, d'après Kane, auraient pour formule $\begin{matrix}Cl\\Az^2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cu\\H^6\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$; à 150° ils perdent leur eau et une partie de l'ammoniaque pour devenir $\begin{matrix}Cl\\Az\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cu\\H^3\end{matrix}\right.$.

§ 1806. *Oxychlorures de cupricum.* — Lorsqu'on verse, dans une dissolution de chlorure de cupricum, la quantité de potasse strictement nécessaire, il se précipite un oxychlorure hydraté vert, qui a pour formule $\begin{matrix}O^3\\Cl^2\\O^4\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cu^6\\Cu^2\\H^8\end{matrix}\right.$.

$$8\,Cl\,Cu + 3\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. = 6\,Cl,K + \begin{matrix}O^3\\Cl^2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cu^6\\Cu^2\end{matrix}\right..$$

Ce composé perd son eau à l'action d'une douce chaleur et devient brun.

On connaît encore d'autres oxychlorures qui ont pour formules $\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cu^2\\Cu\end{matrix}\right.$ — $\begin{matrix}O^2\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cu^4\\Cu\end{matrix}\right..$

Le *vert de Brunswick*, employé en peinture, est aussi un oxychlorure; on le prépare en mouillant de la tournure de cuivre avec du chlorure d'hydrogène ou du chlorure d'ammonium on l'abandonne à l'air et il se dépose sur le cuivre en couche qu'on détache avec de l'eau et qu'on dessèche à une douce chaleur.

2°. — GROUPE MERCURIQUE.

§ 1807. Le groupe mercurique contient deux chlorures correspondant aux chlorures du groupe cuivrique, ce sont :

a. — Le *chlorure de mercurosum* = Cl,Hg^2.

b. — Le *chlorure de mercuricum* = Cl,Hg.

a. — CHLORURE DE MERCUROSUM = Cl,Hg^2.

§ 1808. *Synonymie.* — Protochlorure de mercure, chlorure mercureux, souschlorure de mercure, calomel.

§ 1809. *Préparation.* — On peut l'obtenir par plusieurs procédés :

1°. On dissout de l'oxyde de nitryle et de mercurosum $O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Hg^2\end{matrix}\right.$ dans de l'eau distillée, et on la verse dans une dissolution de chlorure de sodium. On lave le précipité à l'eau bouillante. Il faut avoir soin de ne pas

Digitized by Google

verser plus de sel de nitrylo qu'il n'en faut pour saturer le chlorure de sodium :

$$O\begin{cases}AzO^2\\Hg^2\end{cases} + Cl,Na = O\begin{cases}AzO^2\\Na\end{cases} + Cl,Hg^2.$$

2°. On mélange 3 parties de mercure avec 4 parties de chlorure de mercuricum, on broie le tout pendant longtemps dans un mortier, en ayant soin de l'humecter un peu avec de l'alcool pour éviter de respirer des poussières de chlorure de mercuricum. Quand le mercure est éteint, on chauffe le mélange au bain de sable dans un ballon en verre. Le chlorure de mercurosum distille et vient se condenser dans le col du ballon. On broie le produit et on le lave à l'eau bouillante pour enlever toutes traces de chlorure de mercuricum, ce que l'on reconnaît à ce que les eaux de lavage ne doivent pas précipiter par la potasse ou le sulfure d hydrogène.

3°. On prépare le chlorure de mercurosum en grand, en décomposant l'oxyde de sulfuryle et de mercurosum par le chlorure de sodium :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\Hg^4\end{cases} + 2\,Cl.Na = O^2\begin{cases}SO^2\\Na^2\end{cases} + 2\,Cl,Hg^2.$$

Comme le sel do mercurosum s'obtient assez difficilement, on le remplaco par un mélange de mercure et d'oxyde de sulfuryle et de mercuricum $O^2\begin{cases}SO^2\\Hg^2\end{cases}$.

On broie ce mélange avec la quantité de sel marin indiquée par l'équation ci-dessus, et on soumet le tout à la distillation.

§ 1810. *Propriétés.* — Le chlorure de mercurosum est une substance blanche, inodore, insipide, qui cristallise en prismes à bases carrées terminées par uno pyramide et alors il est incolore. Sa donsité est de 7,156. Il se fond et se volatilise à peu près en même temps sans altération. Il est insoluble dans l'eau et l'alcool ; 12000 parties d'eau bouillante en dissolvent seulement 1 partie. Par le frottement, il acquiert la propriété de devenir lumineux dans l'obscurité. Il n'est pas vénéneux, c'est un médicament précieux.

Le chlorure de mercurosum noircit à la lumière, il se décompose en mercure et chlorure de mercuricum, aussi doit-on le conserver dans des flacons noircis. Le chlore le transforme en chlorure de mercuricum.

L'oxyde de nitryle et l'eau régale le dissolvent à chaud, il se dégago des vapeurs nitreuses, et il se forme un mélange de chlorure de mercuricum et d'oxyde de nitryle et de mercuricum $O\begin{cases}AzO^2\\Hg\end{cases}$

Les alcalis colorent le chlorure de mercurosum en noir, et d'après Donovau, il se produit un oxychlorure $\begin{matrix}O^3\\Cl^2\end{matrix}\begin{cases}Hg^6\\Hg^2\end{cases}$ et une partie du mercure est réduit.

Lorsqu'on le chauffe avec de la potasse, il est décomposé, et on obtient du chlorure de potassium et de l'oxyde de mercurosum qui se dédouble en oxygène et mercure :

$$2\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. + 4\,Cl,Hg^2 = 4\,Cl,K + \frac{O,O}{4\,Hg,Hg}$$

D'après Rose, il se combine à l'ammoniaque pour former un composé noir qui a pour formule $\begin{matrix}Cl^2\\Az\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Hg^4\\H^3\end{matrix}\right.$; ce composé abandonne son ammoniaque à l'air et redevient blanc. D'après Kane, si on le traite par l'ammoniaque liquide, il se produit un précipité gris dont la formule est $\begin{matrix}Cl\\Az\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Hg^2\\Hg\\H\\H\end{matrix}\right.$ Le chlorure de mercurosum est soluble dans l'oxyde de sulfuryle et d'ammonium, tandis que le sel de nitryle n'en dissout que des traces (Wittstein).

Le chlorure d'hydrogène bouillant dissout le chlorure de mercurosum, en le décomposant en mercure et chlorure de mercuricum.

Les chlorures alcalins et le chlorure d'ammonium, surtout en présence des matières organiques, le transforment en mercure et chlorure de mercuricum.

b. — CHLORURE DE MERCURICUM = Cl,Hg.

§ 1811. *Synonymie.* — *Bichlorure de mercure, protochlorure de mercure, chlorure mercurique. sublimé corrossif.*

§ 1812 *Préparation* — Pour le préparer, on verse du chlorure d'hydrogène concentré dans une solution concentrée et bouillante d'oxyde de nitryle et de mercuricum, jusqu'à ce qu'il n'y forme plus de précipité. Alors on ajoute une quantité de chlorure d'hydrogène égale à celle que l'on y a versé et on fait bouillir, le précipité se redissout ; le chlorure de mercuricum cristallise par refroidissement :

$$O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Hg\end{matrix}\right. + Cl,H = O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. + Cl,Hg.$$

Lorsqu'on veut en préparer une grande quantité, on opère de la manière suivante : On fait un mélange intime de 5 parties d'oxyde de sulfuryle et de mercuricum et de 5 parties de chlorure de sodium bien sec ; comme le sel de mercuricum contient toujours un peu de sel de mercurosum, on y ajoute 1 partie de manganyle pour le péroxyder. On chauffe graduellement ce mélange au bain de sable, dans un matras à fond plat que l'on enterre jusqu'au col dans le sable. Quand la matière est desséchee, on enlève du sable pour laisser le matras couvert à moitie seule-

ment, et on augmente le feu. La sublimation dure 8 à 10 heures. On laisse alors refroidir le matras lentement, et on le brise pour en retirer le chlorure de mercuricum qui s'est condensé dans le col. Le résidu est de l'oxyde de sulfuryle et de sodium :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\Hg^2\end{cases} + 2\,Cl,Na = O^2\begin{cases}SO^2\\Na^2\end{cases} + 2\,Cl,Hg.$$

§ 1813. *Propriétés.* — Le chlorure de mercuricum est une substance solide, incolore, transparente, qui possède une saveur âcre, désagréable. Il est plus volatil que le chlorure de mercurosum, et il cristallise en octaèdres par la sublimation. Sa densité est de 6,5. Il fond à 265°, il bout à 295°, la densité de sa vapeur est 9,22. 100 parties d'eau en dissolvent 6,57 à 10° et 53, 96 à 100° ; il est plus soluble dans l'alcool et l'éther que dans l'eau, il se dissout dans 2 1/2 parties d'alcool froid et 1/6 d'alcool bouillant; l'éther en dissout 1/3 de son poids. Lorsqu'on évapore spontanément sa dissolution dans l'alcool, il cristallise en prismes droits rhomboïdaux bien réguliers. Le chlorure de mercuricum n'est pas altéré par la lumière, mais si l'on expose sa dissolution aux rayons solaires, il est décomposé, il se produit du chlorure d'hydrogène et du chlorure de mercurosum, et il se dégage de l'oxygène :

$$8\,Cl,Hg + 2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} = 4\,Cl,H + \frac{4\,Cl,Hg^2}{O,O}$$

Le chlorure de mercuricum est décomposé par un grand nombre de corps.

Si l'on verse de la teinture d'iode dans sa dissolution, il se dépose, par l'évaporation, des cristaux rouges d'iodure de mercuricum.

Il est réduit par le cuivre, le zinc et le fer à la température ordinaire. Lorsqu'on le triture avec du mercure, il se transforme en chlorure de mercurosum.

Tous les corps combustibles le décomposent lentement, surtout à la lumière, et le transforment en chlorure de mercurosum ; il faut donc se garder de laisser exposées à la lumière les dissolutions de chlorure de mercuricum, si elles contiennent des matières organiques.

Le chlorure de mercuricum se dissout sans altération dans l'oxyde de nitryle et le chlorure d'hydrogène. L'oxyde de sulfuryle n'a pas d'action sur lui à froid, mais il le décompose lentement à chaud.

Les alcalis et les sels de carbonyle alcalins produisent, dans sa dissolution, des précipités blancs d'oxychlorures, dont la composition varie avec la température et le degré de concentration des liqueurs.

Lorsqu'on verse du chlorure de mercuricum dans un excès d'ammoniaque, il se produit un précipité blanc qui, d'après Kane, a pour formule

Digitized by Google

$\begin{matrix}Cl\\Az\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\\H\\H\end{matrix}\right.$ et que l'on appelle *chloramidure* ou *chlorazoture de mercuricum*.

La réaction qui se produit est la suivante :

$$2\,Hg,Cl + Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = Cl,H + \begin{matrix}Cl\\Az\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Ce composé est amorphe, peu soluble dans l'eau froide, l'eau bouillante le décompose et le colore en jaune. Ce corps se décompose à 360° en ammoniaque et un autre composé volatil que Mitscherlig appelle *protochlorure ammoniacal* et qui a pour formule $\begin{matrix}Cl^2\\Az\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Hg^4\\H^3\end{matrix}\right.$.

Il reste un résidu qui a pour formule $\begin{matrix}Cl\\Az\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Hg^2\\Hg^3\end{matrix}\right.$.

A une température plus élevée, il donne du chlorure de mercurosum et de l'azote. Ce composé est insoluble dans l'eau et inaltérable par les alcalis bouillants ; il est soluble dans les acides en donnant des sels d'ammonium, quand ces sels sont mêlés à l'ammoniaque. Aussi n'obtient-on pas de précipité en traitant, par un excès d'ammoniaque, une dissolution de chlorure de mercuricum mêlée à une certaine quantité d'acide.

Dans l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de mercuricum en excès, il peut se produire une série de corps (Millon).

Si l'on précipite le chlorure de mercuricum par une petite quantité d'ammoniaque, et si on lave le précipité à l'eau bouillante, on obtient un corps jaune qui a pour formule $\begin{matrix}O\\Cl\\Az\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Hg^2\\Hg\\Hg\\H^2\end{matrix}\right.$, c'est de l'oxychlorazoture de mercuricum.

Si le chlorure de mercuricum est maintenu en grand excès, le composé obtenu a pour formule $\begin{matrix}Cl^3\\Az\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Hg^3\\Hg\\H^2\end{matrix}\right.$

L'amidure ou azoture de mercuricum $Az\left\{\begin{matrix}Hg\\H\\H\end{matrix}\right.$ se combine non-seulement au chlorure et à l'oxyde mercuricum, mais encore à plusieurs sels de mercuricum. Ainsi, en traitant l'oxyde de sulfuryle et de mercuricum par un excès d'ammoniaque, l'oxyde de mercuricum est réduit et on obtient de l'eau et de l'azoture de mercuricum qui se combine avec une partie du sel de sulfuryle non décomposé.

Le chlorure de mercuricum se combine à l'oxyde de chrômyle et de

Digitized by Google

potassium $O^2\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\K\\H\end{matrix}\right.$; si l'on fait bouillir leur dissolution, elle laisse déposer par refroidissement des cristaux rouges qui, d'après Millon, auraient pour formule $\begin{matrix}O^5\\Cl^2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}2\,Cr^2O^2\\K^2\\Hg^2\end{matrix}\right.$.

Si l'on fait passer un courant de sulfure d'hydrogène dans la dissolution de chlorure de mercuricum, il se produit un précipité blanc de sulfochlorure $\begin{matrix}S\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Hg^2\\Hg\end{matrix}\right.$. Si le sulfure d'hydrogène est en petite quantité, le précipité est rouge floconneux, alors il donne un précipité noir de sulfure de mercuricum.

Le chlorure de mercuricum se combine aux chlorures alcalins, pour former des chlorures multiples. D'après Hochstetter, si l'on fait bouillir pendant quelque temps de l'oxyde de mercuricum, avec une dissolution concentrée de chlorure de calcium, il se produit du chlorure de mercuricum et de la chaux qui se précipite :

$$O\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right. + 2\,Cl,Ca = Cl,Hg + O\left\{\begin{matrix}Ca\\Ca\end{matrix}\right.$$

Mais, en présence d'une grande quantité d'eau, la réaction inverse a lieu, la chaux décompose le chlorure de mercuricum et précipite de l'oxyde de mercuricum :

$$2\,Cl,Hg + O\left\{\begin{matrix}Ca\\Ca\end{matrix}\right. = 2\,Cl,Ca + O\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right.$$

Le chlorure de mercuricum se combine à la plupart des matières organiques et les rend imputrescibles, c'est ce qui le fait employer pour embaumer les cadavres et pour conserver les bois.

Il est très-employé en médecine ; c'est cependant un violent poison dont le meilleur antidote est le blanc d'œufs, parce qu'il est précipité de ses dissolutions par l'albumine.

§ 1814. *Oxychlorures de mercuricum.* — Lorsqu'on traite, par les alcalis et les sels de carbonyle alcalins, du chlorure de mercuricum en excès, ou bien lorsqu'on fait bouillir du chlorure de mercuricum avec de l'oxyde de mercuricum, on obtient un oxychlorure qui, d'après Soubeiran, aurait pour formule $\begin{matrix}O^3\\Cl^2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Hg^6\\Hg^2\end{matrix}\right.$.

Millon a encore fait connaître d'autres oxychlorures qu'il a obtenus en faisant réagir les alcalis ou les sels de carbonyle alcalins sur le chlorure de mercuricum, et d'après les quantités employées, ces oxychlorures avaient les compositions :

$$\left.\begin{matrix}O^2\\Cl^2\end{matrix}\right\{\begin{matrix}Hg^4\\Hg^2\end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix}O^3\\Cl^2\end{matrix}\right\{\begin{matrix}Hg^6\\Hg^2\end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix}O^4\\Cl^2\end{matrix}\right\{\begin{matrix}Hg^8\\Hg^2\end{matrix}$$

Le premier se présente en cristaux d'un rouge-vif.
Le second est jaune-brunâtre plus ou moins foncé.
Le troisième est jaune d'or.

3°. — GROUPE ARGENTIQUE.

§ 1815. On ne connaît qu'un chlorure d'argent bien déterminé, correspondant aux chlorures de cupricum et de mercuricum, et qui est le chlorure d'argenticum.

CHLORURE D'ARGENTICUM = Cl,Ag.

§ 1816. *Préparation.* — Le chlorure d'argenticum se prépare en précipitant un sel d'argenticum par du chlorure d'hydrogène ou un chlorure soluble. Pour que le précipité se rassemble mieux, il faut que la liqueur soit acide. Le sel d'oxysulfure de sulfuryle est le seul sel d'argenticum qui ne soit pas précipité, attendu qu'il dissout le chlorure d'argenticum.

§ 1817. *Propriétés.* — Préparé par la voie humide, le chlorure d'argenticum est un précipité blanc, caillebotté, très-dense, qui se tient en suspension dans l'eau; mais, par l'agitation ou la chaleur, il se rassemble en une masse floconneuse, très blanche. Il s'altère rapidement à la lumière solaire et même à la lumière diffuse, il brunit, il abandonne du chlore et, d'après Wetzlar, il se formerait un chlorure analogue au chlorure de merçurosum et qui aurait pour formule Cl,Ag^2. Le chlorure d'argent reste blanc, même à la lumière, lorsqu'on le conserve dans une dissolution de chlore.

Lorsqu'on reprend le chlorure d'argenticum altéré par l'ammoniaque, celui dissout du chlorure blanc et laisse un résidu d'argent. Si l'on expose à la lumière du chlorure d'argenticum en suspension dans l'eau, celle-ci est décomposée, il se dégage de l'oxygène, et la liqueur renferme du chlorure d'hydrogène; l'eau est décomposée par le chlore que la lumière expulse du chlorure d'argenticum.

Le chlorure d'argenticum se fond à 260° et il se prend, par le refroidissement, en une masse transparente ressemblant à de la corne, de là lui vient son nom de *lune cornée.* Par la fusion, il perce les creusets comme la litharge. Il est indécomposable par la chaleur. Dès qu'il entre en fusion, il commence à se volatiliser, cependant il est très-difficile de le distiller complètement.

Le chlorure d'argenticum n'est pas décomposé par le charbon pur; mais les carbures d'hydrogène le réduisent, il se dégage du chlorure d'hydrogène et il reste de l'argent.

On peut aussi le réduire en faisant passer de la vapeur d'eau sur un mélange de charbon et de chlorure d'argenticum chauffé au rouge. Il se dégage du chlorure d'hydrogène et du carbonyle et il reste do l'argent. La vapeur d'eau est d'abord décomposée par le charbon en carbonyle et hydrogène (§ 503), c'est ce dernier à l'état naissant qui réduit le chlorure d'argenticum par deux doubles décompositions successives. Une première double décomposition donne du chlorure d'hydrogène et de l'hydrure d'argenticum :

$$H,H + Cl,Ag = Cl,H + H,Ag.$$

L'hydrure d'argenticum opère aussitôt une seconde double décomposition avec une seconde molécule de chlorure d'argenticum, pour former une molécule de chlorure d'hydrogène et une molécule d'argent :

$$H,Ag + Cl,Ag = Cl,H + Ag,Ag.$$

Le fer et le cuivre réduisent le chlorure d'argenticum à la température ordinaire, par la voie sèche. La réaction est bien plus rapide si l'on humecte le chlorure d'argenticum avec une dissolution de chlorure de sodium ; c'est ainsi qu'on peut argenter une lame de cuivre en comprimant avec le pouce sur le métal, du chlorure d'argenticum imprégné d'une dissolution de chlorure de sodium. A l'aide de la chaleur, le chlorure d'argenticum est aussi réduit par le zinc, l'étain, le bismuth, l'antimoine le plomb, etc., le mercure ne le décompose qu'incomplètement. Ces mêmes métaux ne le réduisent à froid, qu'en présence du chlorure d'hydrogène étendu.

Le chlorure d'argenticum est réduit par l'hydrogène à l'état naissant : ainsi pour opérer cette réduction, il suffit de le placer dans un vase avec de l'eau, de l'oxyde de sulfuryle et du zinc. Le chlorure d'argenticum est insoluble dans l'eau, au point qu'on peut en reconnaître des traces dans une liqueur renfermant 113 millions de fois son poids d'eau.

L'oxyde de nitryle ne le dissout pas sensiblement. L'oxyde de sulfuryle concentré et bouillant, le décompose lentement en donnant de l'oxyde de sulfuryle et d'argenticum et du chlorure d'hydrogène :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} + 2\,Cl,Ag = O^2\begin{cases}SO^2\\Ag^2\end{cases} + 2\,Cl,H$$

La potasse et la soude ne le dissolvent pas à froid ; mais par l'ébullition, ils le décomposent, il se produit du chlorure alcalin qui se dissout, et de l'oxyde d'argent qui se précipite :

$$O\begin{cases}K\\K\end{cases} + 2\,Cl,Ag = 2\,Cl,K + O\begin{cases}Ag\\Ag.\end{cases}$$

Si l'on ajoute du sucre, il se dépose de l'argent métallique.


Digitized by Google

L'ammoniaque liquide dissout le chlorure d'argenticum même lorsqu'il a été fondu ; mais, au contact de l'air, l'ammoniaque se dégage et le chlorure d'argent se précipite en petits cristaux cubiques ; si l'on évapore cette dissolution, le chlorure se dépose en écailles minces ; enfin à l'ébullition il se précipite de l'argent fulminant. Les oxydes negatifs précipitent le chlorure d'argenticum de sa dissolution dans l'ammoniaque en saturant celui-ci ; plusieurs métaux, tels que le cuivre et le mercure en précipitent de l'argent, parce qu'ils réduisent le chlorure comme nous l'avons dit ; enfin le sulfure d'hydrogène et les sulfures alcalins en précipitent du sulfure d'argenticum :

$$2\,Cl,Ag \;+\; S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \;=\; 2\,Cl,H \;+\; S\left\{\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right.$$

Le chlorure d'argenticum absorbe 18 pour cent de gaz ammoniaque, qu'il abandonne peu à peu à l'air.

Les alcalis et les sels de carbonyle alcalins réduisent le chlorure d'argenticum par la fusion, mais non par la voie humide. Il se produit un chlorure alcalin et de l'oxyde d'argent qui se dédouble, par la chaleur, en argent et oxygène :

$$2\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. \;+\; 4\,Cl,Ag \;=\; 4\,Cl,K \;+\; \frac{2\,Ag,Ag}{O,O}$$

Nous avons vu (§ 246) que le chlorure d'argenticum est réduit par un mélange de craie et de charbon.

Lorsque le chlorure d'argenticum est récemment précipité, il se dissout facilement dans les sels de bisulfuryle et les sels d'oxysulfure de sulfuryle alcalins, en donnant des sels doubles d'argent et du métal alcalin solubles.

Le chlorure d'hydrogène étendu ne dissout pas le chlorure d'argenticum ; mais s'il est concentré et bouillant, il en dissout une petite quantité qui cristallise en octaèdres par évaporation ; il se produit alors un chlorure multiple ; l'eau décompose ce dernier et reprécipite du chlorure d'argenticum.

Les dissolutions bouillantes des chlorures de potassium, de sodium, de baryum, de strontium et de calcium, dissolvent le chlorure d'argenticum, en formant des chlorures multiples $Cl^2\left\{\begin{matrix}K\\Ag\end{matrix}\right.$ qui sont décomposés par l'eau et par l'oxyde de nitryle étendu, qui en précipitent le chlorure d'argenticum.

Le chlorure d'argenticum se dissout aussi dans le cyanure de potassium en formant un cyanure double cristallisable (Liebig).

§ 1818. *Etat naturel.* — On rencontre le chlorure d'argenticum dans la nature ; il est gris de perle passant souvent au bleu, il brunit à l'air,

il possède l'éclat adamantin, il est ordinairement translucide. Il est flexible, malléable, tendre, sa densité est 5,552. Il est cristallise en cubes.

F. -- SÉRIE PLATINIQUE.

§ 1819. Nous subdivisons la série platinique en sept groupes correspondant aux groupes d'oxydes positifs monatomiques de la série analogue :

1°. Le *groupe aurique*.
2°. Le *groupe platinique*.
3°. Le *groupe osmique*.
4°. Le *groupe iridique*.
5°. Le *groupe rhodique*.
6°. Le *groupe palladique*.
7°. Le *groupe ruthénique*.

1°. — GROUPE AURIQUE.

CHLORURE D'AUROSUM = Cl,Au.

§ 1820. *Synonymie.* — *Protochlorure d'or, chlorure aureux.*

§ 1821. *Propriétés.* — On obtient le chlorure d'aurosum, en chauffant le chlorure d'auricum à une température d'environ 200° et en remuant jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore :

$$Cl^3,Au + Cl^3,Au = 2\,Cl,Au + 2\,Cl,Cl.$$

Le chlorure d'aurosum est jaune pâle, il est insoluble dans l'eau, mais celle-ci le décompose peu à peu en chlorure d'auricum soluble et or métallique ; si l'eau est bouillante la décomposition se fait instantanément. La chaleur décompose le chlorure d'aurosum en chlorure d'auricum et or, la lumière lui fait subir la même décomposition :

$$3\,Cl,Au + 3\,Cl,Au = 2\,Cl^3,Au + 2\,Au,Au.$$

Les alcalis en précipitent de l'oxyde d'aurosum :

$$O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. + 2\,Cl,Au = 2\,Cl,K + O\left\{\begin{matrix}Au\\Au\end{matrix}\right.$$

2°. — GROUPE PLATINIQUE.

CHLORURE DE PLATINOSUM = Cl,Pl.

§ 1822. *Synonymie.* — *Protochlorure de platine, chlorure platineux.*

Digitized by Google

§ 1823. *Propriétés.* — Pour le préparer, on dissout le platine dans l'eau régale, on évapore à sec, on chauffe le résidu à 200° avec précaution dans un bain d huile, jusqu'à ce qu'il soit devenu insoluble dans l'eau et qu'il ne se dégage plus de chlore.

Le chlorure de platinosum est brun-verdâtre, insoluble dans l'eau, inaltérable à l'air; lorsqu'il reste longtemps à la lumière, il noircit à sa surface. Au rouge sombre, il se décompose en chlore et platine.

Le chlorure de platinosum est insoluble dans l'oxyde de nitryle et l'oxyde de sulfuryle. Il se dissout sensiblement dans le chlorure d'hydrogène concentré et bouillant et il se transforme en partie en chlorure de platinicum et platine.

Il est soluble à chaud dans le chlorure de platinicum en formant un chlorure multiple.

Les alcalis produisent dans la solution de chlorure de platinosum dans le chlorure d'hydrogène, un précipité noir d'oxyde de platinosum :

$$O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. + 2\,Cl,Pl = O\left\{\begin{matrix}Pl\\Pl\end{matrix}\right. + 2\,Cl,K.$$

3°. — GROUPE OSMIQUE.

CHLORURE D'OSMIOSUM = Cl,Os.

§ 1824. *Synonymie.* — *Protochlorure d'osmium, chlorure osmieux.*

On le prépare en faisant passer un courant de chlore sur de l'osmium chauffé légèrement, il se produit du chlorure d'osmiosum et du chlorure d'osmicum (Cl^2,Os). Le premier, moins volatil, se dépose le plus près de l'osmium. Il cristallise en aiguilles d'un vert foncé; il est soluble dans une petite quantité d'eau qu'il colore en vert, une grande quantité d'eau le décompose en chlorure d'hydrogène, osmium et anhydride d'osmyle :

$$24\,Cl,Os + 12\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 24\,Cl,H + \frac{9\,Os,Os}{6\,O,OsO}$$

4°. — GROUPE IRIDIQUE.

CHLORURE D'IRIDIOSUM = Cl,Ir.

§ 1825. On le prépare en faisant passer un courant de chlore sur de l'iridium chauffé au rouge naissant. Il est vert foncé, insoluble dans l'eau ; le chlorure d'hydrogène et l'eau régale en dissolvent une petite quantité Au rouge cerise, il se décompose en chlore et iridium.

On peut le préparer par voie humide en traitant l'oxyde d'iridiosum

Digitized by Google

hydraté par le chlorure d'hydrogène. Ce dernier se colore en brun, et par l'évaporation, on obtient un composé de chlorure d'hydrogène et de chlorure d'iridiosum.

5°. — GROUPE RHODIQUE.

CHLORURE DE RHODIOSUM = Cl,Rh.

§ 1826. Lorsqu'on dissout l'oxyde intermédiaire de rhodium (§ 616) dans le chlorure d'hydrogène, il se produit un précipité gris insoluble, et il reste en dissolution du chlorure de sesquirhodicum ($Cl^3.Rh^2$).

6°. — GROUPE PALLADIQUE.

CHLORURE DE PALLADIOSUM = Cl,Pd.

§ 1827. On l'obtient en dissolvant le palladium dans l'eau régale ; on obtient une dissolution rouge, qui, par l'évaporation à sec, donne une masse cristalline d'un brun foncé, qui devient noire et qui finit par se décomposer par la chaleur, d'abord en oxychlorure puis le métal est réduit.

7°. — GROUPE RUTHÉNIQUE.

CHLORURE DE RUTHÉNIOSUM = Cl,Ru.

§ 1828. On l'obtient en chauffant au rouge le ruthénium dans un courant de chlore. Il est noir, cristallin, insoluble dans l'eau et les acides ; les alcalis le décomposent incomplètement.

II. — *DES CHLORURES POSITIFS BIATOMIQUES.*

§ 1829. Ils dérivent de deux molécules de chlorure d'hydrogène en remplaçant l'hydrogène par un radical positif.

Ils correspondent aux oxydes positifs biatomiques, et nous les divisons comme eux en deux séries :

A. — La *série molybdique*.
B. — La *série platinique*.

A. — SÉRIE MOLYBDIQUE.

§ 1830. Elle se subdivise en trois groupes :

1°. — Le *groupe molybdique*.
2°. — Le *groupe tungstique*.
3°. — Le *groupe vanadique*.

1°. — GROUPE MOLYBDIQUE.

CHLORURE DE MOLYBDICUM $= Cl^2,Mo$.

§ 1831. *Synonymie.* — Chlorure molybdique, bichlorure de molybdène.

On le prépare en solution par le procédé indiqué au § 622. On l'obtient par voie sèche, en faisant passer du chlore sur du molybdène en poudre. Le chlorure de molybdicum se condense dans les parties froides du tube en cristaux noirs, brillants. Il est fusible et volatil. Il fume à l'air et il se liquéfie en un liquide noir qui finit par devenir jaune. Au contact de l'air, il se transforme peu à peu en chlorure do chloromolybdyle et anhydride de molybdyle :

$$12Cl^2,Mo + 3O,O = 4Cl^2,Mo^2Cl^4 + 2O,Mo^2O^2.$$

Le chlorure de molybdicum se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur. Sa dissolution concentrée se décompose à l'air, tandis qu'en dissolution étendue il se conserve trés-bien.

2°. — GROUPE TUNGSTIQUE.

CHLORURE DE TUNGSTICUM $= Cl^2,Tg$.

§ 1832. On l'obtient en faisant passer un courant de chlore sur du tungstène chauffé au rouge. Il se sublime en aiguilles d'un rouge foncé. Il est très-fusible et très-volatil. L'eau lo décompose en chlorure d'hydrogène et oxyde de tungstyle. Les alcalins le dissolvent avec dégagoment d'hydrogène.

3°. — GROUPE VANADIQUE.

CHLORURE DE VANADICUM $= Cl^2,Vd$.

§ 1833. *Synonymie. — Chlorure vanadique, bichlorure de vanadium.*

On ne le connalt qu'en dissolution. Il se forme en dissolvant à chaud l'oxyde de vanadyle dans le chlorure d'hydrogène, puis en faisant digérer la liqueur avec de l'oxyde de vanadiosum pour transformer le chlorure de chlorovanadyle formé en chlorure de vanadicum. Cette dissolution est bleue : par l'évaporation elle se décompose.

B. — SÉRIE PLATINIQUE.

§ 1834. Les chlorures de cette série correspondent aux oxydes biatomiques de la sério platinique et nous les divisons comme eux en 7 groupes dont 5 sont connus ce sont :

1°. Le *groupe platinique*.
2°. Le *groupe osmique*.
3°. Le *groupe iridique*.
4°. Le *groupe palladique*.
5°. Le *groupe ruthénique*.

1°. — GROUPE PLATINIQUE.

CHLORURE DE PLATINICUM = Cl^2,Pl.

§ 1835. *Synonymie.* — *Bichlorure de platine, chlorure platinique.*
On le prépare en dissolvant le platine dans une eau régale formée de 2 parties de chlorure d'hydrogène et 1 p. d'oxyde de nitryle, et en évaporant à sec.

Le chlorure de platinicum constitue une masse d'un rouge-brunâtre, d'une saveur styptique. Il est plus soluble à chaud qu'à froid et il cristallise par refroidissement : sa solution est jaune. Il est très-soluble dans l'alcool et c'est la dissolution alcoolique qui est employée dans les analyses.

Il se combine au chlorure d'hydrogène pour former un chlorure acide qui a pour formule $Cl^3\left\{\begin{matrix}Pl\\H\end{matrix}\right.$ et qui, par l'évaporation, perd le chlorure d'hydrogène.

La chaleur décompose le chlorure de platinicum, il perd d'abord du chlore pour se transformer en chlorure de platinosum (Cl,Pl) ensuite ce dernier perd le restant de son chlore et le métal est réduit.

L'hydrogène le réduit à froid.

L'oxyde de sulfuryle produit, dans sa solution, un précipité d'anhydride de platinicum.

Il forme, avec les chlorures alcalins, des chlorures multiples que nous examinerons plus tard.

2°. — GROUPE OSMIQUE.

CHLORURE D'OSMICUM = Cl^2,Os.

§ 1836. Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur de l'osmium chauffé, il se produit du chlorure d'osmiosum et du chlorure d'osmicum. Le premier, moins volatil, se dépose à côté de l'osmium ; le second, plus volatil, est entraîné par le gaz. Le chlorure d'osmicum est jaune-rougeâtre, cristallin, déliquescent ; il est très-fusible. Il est soluble dans une petite quantité d'eau et la dissolution est jaune. Une grande quantité d'eau le décompose et il se dépose de l'osmium métallique.

Digitized by Google

3°. — GROUPE IRIDIQUE.

CHLORURE D'IRIDICUM = Cl^2,Ir.

§ 1837. On l'obtient en dissolvant l'iridium ou un de ses oxydes dans l'eau régale, et évaporant à une douce chaleur. Il est soluble dans l'eau et sa dissolution est rouge-jaunâtre.

4°. — GROUPE PALLADIQUE.

CHLORURE DE PALLADICUM = Cl^2,Pd.

§ 1898. On l'obtient en dissolvant, à une douce chaleur, le chlorure de palladiosum dans un excès d'eau régale. La dissolution est brune presque noire, il est très-peu stable, aussi ne peut-on l'obtenir anhydre. Si l'on ajoute de l'eau ou si l'on évapore, il se dégage du chlore et il se transforme en chlorure de palladiosum.

5°. — GROUPE RUTHÉNIQUE.

CHLORURE DE RUTHÉNICUM = Cl^2,Ru.

§ 1839. On ne l'a pas isolé, on ne le connait qu'en combinaison avec le chlorure de potassium, à l'état de chlorure multiple $Cl^3\left\{\begin{matrix}Ru\\K\end{matrix}\right.$.

III. — *DES CHLORURES POSITIFS TRIATOMIQUES.*

§ 1840. Ils dérivent de 3 molécules de chlorure d'hydrogène, en remplaçant l'hydrogène par un radical positif. Ils correspondent aux oxydes positifs triatomiques, et nous les divisons comme eux en 3 séries :

A. — La *série aluminique.*

B. — La *série ferrique.*

C. — La *série platinique.*

Ce sont les chlorures indifférents de Dumas. Ils peuvent, comme les chlorures biatomiques, se combiner avec les chlorures monatomiques, pour former des chlorures multiples.

A. — SÉRIE ALUMINIQUE.

§ 1841. Nous subdiviserons cette série en 9 groupes correspondant aux 9 groupes de la série aluminique des oxydes triatomiques :

Digitized by Google

1°. Le *groupe aluminique*.
2°. Le *groupe glucinique*.
3°. Le *groupe zirconique*.
4°. Le *groupe thorique*.
5°. Le *groupe yttrique*.
6°. Le *groupe lanthanique*.
7°. Le *groupe didymique*.
8°. Le *groupe erbique*.
9°. Le *groupe terbique*.

1°. — GROUPE ALUMINIQUE.

CHLORURE D'ALUMINICUM = Cl^3,Al^2.

§ 1842. On l'obtient anhydre, en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange d'alumine et de charbon chauffé au rouge dans un tube de porcelaine. Pour obtenir nn mélange intime, on broie ensemble de l'alnmine et du noir de fumée, on y ajoute un peu d'huile et on en fait des boulettes qu'on calcine au rouge dans un creuset de terre. Le chlorure d'aluminicum étant volatil, va se condenser dans une allonge (fig. 35) qui plonge dans un flacon bien refroidi. Il se sublime en petites lamelles nacrées, d'un blanc-jaunâtre. Il esl très-volatil, il fume à l'air et il en attire promptement l'humidité. Il est très-soluble dans l'alcool. En présence de l'eau, il s'hydrate et s'y dissout avec dégagement de chaleur et en produisant un bruissement. Le chlorure d'aluminicum cristallise d'une dissolution concentrée avec 6 molécules d'eau. Sa dissolution se décompose, par l'évaporation, en alumine et chlorure d'hydrogène :

$$Cl^3,Al^2 + 3\,O\begin{Bmatrix}H\\H\end{Bmatrix} = 3\,Cl,H + O^3\begin{Bmatrix}Al^2\\H^3\end{Bmatrix}$$

C'est pourquoi, on ne peut l'obtenir anhydre par l'évaporation à sec.

Le chlorure d'aluminicum se combine avec le sulfure d'hydrogène, lorsqu'on fait arriver ce gaz dans la tubulure d'une cornue où l'on sublime du chlorure d'aluminicum ; la combinaison se condense en paillettes nacrées, blanches, décomposables par l'eau et la chaleur.

Le chlorure d'aluminicum se combine aussi avec le phosphure d'hydrogène et avec le gaz ammoniaque. D'après Persoz, la dernière combinaison a pour formule $\begin{matrix}Cl^3\\Az^3\end{matrix}\begin{Bmatrix}Al^2\\H^9\end{Bmatrix}$.

2°. — GROUPE GLUCINIQUE.

CHLORURE DE GLUCINICUM = Cl^3,Gl^2.

§ 1843. On le prépare comme le chlorure d'aluminicum. Il se sublime

Digitized by Google

en aiguilles blanches, fusibles, volatiles. Il est très-déliquescent, soluble dans l'eau; de même que le chlorure d'aluminium, si l'on évapore sa dissolution, il se décompose en chlorure d'hydrogène et oxyde de glucinicum. Il cristallise, de sa dissolution concentrée, avec 6 molécules d'eau.

4°. — GROUPE THORIQUE.

CHLORURE DE THORICUM = Cl^3,Th^2.

§ 1844. On le prépare en faisant passer un courant de chlore sur un mélange intime d'oxyde de thoricum et de charbon chauffé au rouge dans un tube de porcelaine. Il se sublime en petits cristaux blancs, déliquescents, solubles dans l'eau; si l'on évapore sa dissolution, il se dégage du chlorure d'hydrogène et il se précipite de l'oxyde de thoricum.

5°. — GROUPE ZIRCONIQUE.

CHLORURE DE ZIRCONICUM = Cl^3,Zr^2.

§ 1845. On l'obtient comme les précédents. Il se sublime en aiguilles blanches, déliquescentes. Il est soluble dans l'eau, et comme les précédents, il se décompose lorsqu'on évapore sa dissolution.

5°. — GROUPE YTTRIQUE.

CHLORURE D'YTTRICUM = Cl^3,Yt^2.

§ 1846. On le prépare comme le chlorure d'aluminicum. Il cristallise en aiguilles blanches, déliquescentes. Il ne paraît pas volatil. Il se dissout dans l'eau et, par l'évaporation, sa dissolution se décompose en chlorure d'hydrogène et oxyde d'yttricum.

§ 1847. Les chlorures des autres groupes de cette série n'ont pas été étudiés.

B. -- SÉRIE FERRIQUE.

§ 1848. Nous subdivisons cette série en sept groupes :

1°. — Le *groupe ferrique*.
2°. — Le *groupe manganique*.
3°. — Le *groupe cérique*.
4°. — Le *groupe chromique*.
5°. — Le *groupe cobaltique*.
6°. — Le *groupe nickelique*.
7°. — Le *groupe uranique*.

Les chlorures correspondant aux groupes cobaltique et nickelique sont très-peu connus.

1°. — GROUPE FERRIQUE.

CHLORURE DE FERRICUM = Cl^3,Fe^2.

§ 1849. *Synonymie. — Perchlorure de fer, sesquichlorure de fer, chlorure ferrique.*

On le prépare par voie sèche en faisant passer un courant de chlore sur du fer chauffé au rouge. Le métal brûle vivement et se sublime en petites paillettes irisées, d'un noir violacé.

On l'obtient par voie humide, en dissolvant le fer dans l'eau régale; par l'évaporation, le chlorure se dépose en cristaux jaunes renfermant 5 molécules d'eau de cristallisation.

Le chlorure de ferricum est volatil. Il est très-déliquescent, il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, sa dissolution est brune; si on l'abandonne à elle-même, elle dépose une poudre brune d'oxychlorure de ferricum $\begin{matrix} O^9 \\ Cl^6 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Fe^{12} \\ Fe^4 \end{matrix}\right. + 9\,O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.$.

On obtient encore cet oxychlorure, en calcinant le chlorure de ferricum hydraté.

Si l'on fait passer de la vapeur d'eau et du chlorure de ferricum dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se décompose en chlorure d'hydrogène et anhydride de ferricum qui se sublime en paillettes miroitantes. Guay-Lussac pense que l'oligiste des volcans a été formé de cette manière.

Si l'on expose au soleil la dissolution de chlorure de ferricum dans l'éther, elle se décompose et il se précipite du chlorure de ferrosum.

2°. — GROUPE MANGANIQUE.

CHLORURE DE MANGANICUM = Cl^3,Mn^2.

§ 1850. *Synonymie. — Sesquichlorure de manganèse, chlorure manganique.*

Ce composé est très-peu stable. On le prépare en dissolvant à froid de l'oxyde de manganicum dans le chlorure d'hydrogène. La dissolution est rouge, mais si on veut la concentrer par évaporation, elle se décompose, il se dégage du chlore et il reste du chlorure de manganosum dans la liqueur.

3°. — GROUPE CÉRIQUE.

CHLORURE DE CÉRICUM = Cl^3,Ce^2.

§ 1851. On l'obtient en dissolvant à froid l'oxyde de céricum dans le

chlorure d'hydrogène. La dissolution est d'un jaune-rougeâtre. Par l'évaporation elle se décompose et dégage du chlore.

1°. — GROUPE CHROMIQUE.

CHLORURE DE CHROMICUM = Cl^3,Cr^2.

§ 1852. *Synonymie. — Sesquichlorure de chrôme, chlorure chrômique.* On l'obtient en faisant passer un courant de chlore sec, sur un mélange intime d'oxyde de chrômicum et de charbon. On opère comme pour préparer le chlorure d'aluminicum (§ 1842). Le chlorure de chrômicum se sublime dans l'allonge en petites lamelles transparentes, fleur de pêcher.

Le chlorure de chrômicum est insoluble dans l'eau froide, l'eau bouillante le dissout à la longue et la dissolution est verte. Mais, un phénomène remarquable et qui n'est pas encore expliqué, c'est que si l'on ajoute à l'eau une très-petite quantité de chlorure de chrômosum, le chlorure de chrômicum s'y dissout immédiatement avec dégagement de chaleur, en donnant une liqueur verte. Il suffit 1/10000 de chlorure de chrômosum pour produire cet effet.

Lorsqu'on dissout le chlorure de chrômicum dans le chlorure d'hydrogène, on obtient une liqueur verte, qui, par l'évaporation, donne une masse verte déliquescente. Cette matière, désséchée dans l'air sec, a pour formule $2\,Cl^3,Cr^2 + 9\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$. Elle se décompose en dessous de 100° pour former des oxychlorures. Si on la chauffe à 200° dans un courant de chlorure d'hydrogène ou de chlore, elle perd son eau et se transforme en chlorure de chrômicum anhydre. Quelques chimistes considèrent ce composé comme une combinaison du chlorure de chrômicum avec le chlorure d'hydrogène, qu'ils nomment *chlorhydrate de sesquioxyde de chrôme*. D'après ces vues, sa formule serait représentée par $\begin{matrix}O^3\\Cl^6\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cr^4\\H^6\end{matrix}\right. +$ $6\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$. Nous le considérons comme un chlorure hydraté et nous exprimons sa formule par $2\ l^3,Cr^2 + 9\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$.

La dissolution du chlorure hydraté vert récemment préparé, ne laisse précipiter, par un sel d'argent à froid. que les 2/3 de son chlore (Peligot).

La liqueur, séparée du chlorure d'argent, se trouble avec le temps sous l'influence d'un sel d'argent et donne, par l'évaporation spontanée, des cristaux verts qui ont pour formule $Cl^3,Cr^2 + 6\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$. Ces cris-

Digitized by Google

taux, chauffés dans une étuve, abandonnent une partie de leur eau et de leur chlore, pour se transformer en une masse violacée, spongieuse, déliquescente, soluble dans l'eau qu'elle colore en vert.

Lorsqu'on verse du chlorure de baryum dans une dissolution d'oxyde de sulfuryle et de chrômicum violet, il se précipite de l'oxyde de sulfuryle et de baryum, et il reste dans la liqueur un chlorure de chrômicum violet présentant la même composition que le chlorure hydraté vert, c'est-à-dire $2Cl^3.Cr^2 + 9O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$. Ce sont là deux modifications isomériques. Le chlorure violet, traité par un sel d'argent, abandonne la totalité de son chlore à la température de l'ébullition. La dissolution du chlorure violet passe rapidement à la modification verte par l'ébullition, et quand elle est refroidie, elle n'est plus entièrement précipitée par le sel d'argent.

3°. — GROUPE URANIQUE.

CHLORURE D'URANICUM $= Cl^3,Ur^2$.

§ 1853. Lorsqu'on chauffe le chlorure d'uraniosum dans un tube de verre au milieu d'un courant d'hydrogène, il perd une partie de son chlore, et se transforme en un produit brun foncé, peu volatil qui est le chlorure d'uranicum. Ce chlorure est très-soluble dans l'eau, la dissolution est rouge, mais elle verdit promptement en dégageant de l'hydrogène.

En admettant pour l'uranium un poids atomique double (§ 1266), ce chlorure aurait pour formule Cl^3,Ur, il correspondrait alors au chlorure d'antimonicum à côté duquel il devrait être placé. Le chlorure d'uraniosum Cl^2,Ur, devrait alors être considéré comme un radical correspondant au radical non isolé chlorantimonyle (Sb,Cl^2), ce serait donc le radical chloruranyle.

C. -- SÉRIE PLATINIQUE.

§ 1854. Les chlorures de cette série sont divisés en sept groupes dont quatre seulement sont connus, ce sont :

1°. Le *groupe osmique*.
2°. Le *groupe iridique*.
3°. Le *groupe rhodique*.
4°. Le *groupe palladique*.

1°. — GROUPE OSMIQUE.

CHLORURE DE SESQUI-OSMICUM $= Cl^3,Os^2$.

§ 1855. On ne l'a pas isolé, on ne le connaît qu'en combinaison avec les chlorures alcalins.

Digitized by Google

2°. — GROUPE IRIDIQUE.

CHLORURE DE SESQUI-IRIDICUM = Cl^3,Ir^2.

§ 1856. On l'obtient en dissolvant l'oxyde de sesqui-iridicum dans le chlorure d'hydrogène, la liqueur est d'un brun foncé; par l'évaporation elle donne une masse noire, incristallisable, déliquescente.

3°. — GROUPE RHODIQUE.

CHLORURE DE SESQUI-RHODICUM = Cl^3,Rh^2.

§ 1857. Pour le préparer, on verse peu à peu une dissolution de fluorure de silicium et d'hydrogène ($Fl^6\left\{\begin{matrix}Si^2\\H^2\end{matrix}\right.$) dans une dissolution de chlorure multiple de sesqui-rhodicum et de potassium. On filtre, on évapore la liqueur à sec. Le chlorure obtenu est d'un brun-noirâtre, incristallisable. Il résiste à une chaleur assez forte sans se décomposer. Sa dissolution est rouge.

4°. — GROUPE RUTHÉNIQUE.

CHLORURE DE SESQUI-RUTHÉNICUM = Cl^3,Ru^2.

§ 1858. On l'obtient en dissolvant l'oxyde de sesqui-ruthénicum hydraté dans le chlorure d'hydrogène. La dissolution évaporée et calcinée donne un résidu de chlorure de sesqui-ruthénicum d'un vert-bleuâtre, déliquescent, soluble dans l'alcool. La dissolution dans l'eau se décompose peu à peu et donne du chlorure d'hydrogène et de l'oxyde sesqui-ruthénicum hydraté.

III. — DES CHLORURES MULTIPLES.

§ 1859. Nous avons vu, (§ 1727), que les chlorures biatomiques et triatomiques pouvaient se combiner aux chlorures monatomiques pour former des chlorures multiples. Les chlorures monatomiques peuvent aussi se combiner entr'eux.

Nous les diviserons donc en trois classes :

1°. Les chlorures multiples formés par la combinaison des chlorures monatomiques entr'eux.

2°. Les chlorures multiples formés par les chlorures biatomiques et monatomiques.

3°. Les chlorures multiples formés par les chlorures triatomiques et monatomiques.

I. — *DES CHLORURES MULTIPLES FORMÉS PAR LA COMBINAISON DES CHLORURES MONATOMIQUES ENTRE EUX.*

§ 1860. *Chlorure de magnésium et de potassium* $= Cl^3\left\{\begin{matrix}Mg^2\\K\end{matrix}\right. + 6O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$. On l'obtient en mélangeant les dissolutions des deux chlorures. Il cristallise en octaèdres. Il est décomposé par l'eau. A l'air, les deux chlorures se séparent.

On connait encore un chlorure multiple analogue formé par le chlorure de sodium

§ 1861. *Chlorure de ferrosum et de potassium* $= Cl^2\left\{\begin{matrix}Fe\\K\end{matrix}\right.$. — On l'obtient en mélangeant les dissolutions chaudes et concentrées des deux chlorures, il cristallise par refroidissement en cristaux d'un bleu-verdâtre.

Le chlorure de ferrosum se combine de même au chlorure de sodium et au chlorure d'ammonium.

§ 1862. *Chlorure de zinc et de potassium* $= Cl^2\left\{\begin{matrix}Zn\\K\end{matrix}\right.$. — On l'obtient en mélangeant les dissolutions chaudes et concentrées des deux chlorures. Le chlorure multiple cristallise par refroidissement.

On prépare de même le chlorure de zinc et d'ammonium $Cl^2\left\{\begin{matrix}Zn\\AzH^4\end{matrix}\right.$.

§ 1863. Les chlorures de cuivre et de mercure paraissent aussi se combiner aux chlorures alcalins pour former des chlorures multiples, que l'on obtient en mêlant les dissolutions des deux chlorures. Tels sont les chlorures de mercuricum et de potassium ou de sodium :

$$2\,Cl^2\left\{\begin{matrix}Hg\\K\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \quad - \quad Cl^3\left\{\begin{matrix}Hg^2\\K\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. - Cl^3\left\{\begin{matrix}Hg^2\\Na\end{matrix}\right. + 2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right..$$

§ 1864. *Chlorure de platinosum et de potassium* $= Cl^2\left\{\begin{matrix}Pt\\K\end{matrix}\right.$. — On l'obtient en ajoutant du chlorure de potassium à la dissolution du chlorure de platinosum dans le chlorure d'hydrogène et en évaporant. Le sel se dépose en cristaux rouges, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le chlorure de platinosum et de sodium s'obtient de même ; il est soluble dans l'eau et l'alcool.

Le chlorure de platinosum et d'ammonium est analogue au chlorure correspondant de potassium.

Le chlorure de platinosum se combine aux autres chlorures pour former des chlorures multiples qui sont en général peu solubles.

§ 1865. Le chlorure d'osmium forme, avec les chlorures alcalins, des chlorures multiples, déliquescents, incristallisables. On les obtient en dis-

Digitized by Google

solvant le chlorure d'osmiosum dans une dissolution très-concentrée du chlorure alcalin.

§ 1866. *Chlorure d'iridiosum et de potassium* $= Cl^2\left\{\begin{matrix}Ir\\K\end{matrix}\right.$.

On l'obtient en ajoutant du chlorure de potassium à une dissolution de chlorure d'iridiosum dans le chlorure d'hydrogène et en évaporant. Ce composé est vert, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le chlorure d'iridiosum et de sodium s'obtient de même. Il est vert, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le chlorure d'iridiosum et d'ammonium $Cl^2\left\{\begin{matrix}Ir\\AzH^4\end{matrix}\right.$ ressemble au chlorure multiple de potassium.

§ 1867. *Chlorure de palladiosum et de potassium* $= Cl^2\left\{\begin{matrix}Pd\\K\end{matrix}\right.$. — On l'obtient en ajoutant du chlorure de potassium à la dissolution du chlorure de palladiosum et en évaporant. Il cristallise en prismes d'un jaune d'or, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Le chlorure de palladiosum et de sodium est déliquescent, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le chlorure de palladiosum et d'ammonium est un peu soluble dans l'eau, fort peu soluble dans l'alcool. Il est soluble dans l'ammoniaque en excès. Sa dissolution, abandonnée à elle-même, précipite de gros cristaux prismatiques incolores.

II. — *DES CHLORURES MULTIPLES FORMÉS PAR LES CHLORURES BIATOMIQUES ET MONATOMIQUES.*

§ 1868. On ne connait guère que les chlorures multiples formés par les chlorures biatomiques de la série platinique. Nous allons les passer en revue.

§ 1869. *Chlorure de platinicum et de potassium* $= Cl^3\left\{\begin{matrix}Pl\\K\end{matrix}\right.$. — On l'obtient en précipitant un sel de potassium par le chlorure de platinicum. Il est jaune, soluble dans 144 parties d'eau froide, dans 12083 parties d'alcool à 97°5 centig. et dans 1053 d'alcool à 55°. D'après Jacquelain, si l'on ajoute à sa dissolution un chlorure alcalin et si l'on chauffe, on obtient un résidu de platine en cristaux brillants réguliers.

§ 1870. *Chlorure de platinicum et de sodium* $= Cl^3\left\{\begin{matrix}Pl\\Na\end{matrix}\right.$. — On l'obtient comme le précédent. Il est soluble dans l'eau et l'alcool. Il cristallise en prismes transparents, jaunes. Il perd son eau par la chaleur, mais il la reprend à l'air. A une température élevée, il perd du chlore, le platine est réduit et il reste du chlorure de sodium.

Digitized by Google

§ 1871. *Chlorure de platinicum et d'ammonium* $= Cl^3\left\{\begin{matrix}Pl\\AzH^4\end{matrix}\right.$. — On l'obtient comme les précédents ; c'est un précipité pulvérulent, jaune. D'après Frésénius, il faut 26535 parties d'alcool à 77°, 5 centésimaux pour en dissoudre 1 partie, il n'en faut plus que 665 parties si l'alcool renferme 45 pour cent d'eau. Le chlorure d'hydrogène augmente sa solubilité. Il est très-peu soluble dans l'eau.

§ 1872. *Chlorure de platinicum et de rubidium* $= Cl^3\left\{\begin{matrix}Pl\\Rb\end{matrix}\right.$. — Les sels de rubidium sont précipités par le chlorure de platinicum. Le précipité est jaune clair, insoluble dans l'eau et l'alcool ; sa solubilité est moindre que celle du chlorure correspondant de potassium. Il est réduit par l'hydrogène, même à froid, il reste du platine et du chlorure de rubidium.

§ 1873. *Chlorure de platinicum et de cœsium* $= Cl^3\left\{\begin{matrix}Pl\\Cs\end{matrix}\right.$. — En traitant le chlorure de cœsium par le chlorure de platinicum, on obtient un précipité jaune un peu plus clair que le chlorure double de potassium. Il est peu soluble dans l'eau.

§ 1874. *Chlorure de platinicum et de baryum* $= Cl^3\left\{\begin{matrix}Pl\\Ba\end{matrix}\right.$. — Il cristallise en prismes d'un jaune orangé renfermant 11,96 pour cent d'eau. Il est soluble dans l'eau.

Le chlorure multiple de strontium est analogue à ce dernier, il contient 25 pour cent d'eau.

§ 1875. *Chlorure de platinicum et de calcium* $= Cl^3\left\{\begin{matrix}Pl\\Ca\end{matrix}\right.$ — Il cristallise difficilement; il est soluble dans l'eau. Il en est de même du chlorure multiple de magnésium.

§ 1876. On connait aussi des combinaisons du chlorure de platinicum avec les chlorures de ferrosum, de manganosum, de cobaltosum, de nickelosum, de zinc, de cadmium, de cupricum et d'argenticum. Ils sont en général insolubles dans l'eau.

§ 1877. *Chlorure d'osmicum et de potassium* $= Cl^3\left\{\begin{matrix}Os\\K\end{matrix}\right.$. — On l'obtient en faisant passer un courant de chlore sur un mélange d'osmium et de chlorure de potassium chauffé. Il est noir lorsqu'il est chaud, mais il devient rouge par le refroidissement. Il est soluble dans l'eau et par l'évaporation il cristallise. L'alcool le précipite de sa dissolution aqueuse. A une température élevée, il se décompose, il se dégage du chlore et il reste de l'osmium et du chlorure de potassium.

§ 1878. *Chlorure d'iridicum et de potassium* $= Cl^3\left\{\begin{matrix}Ir\\K\end{matrix}\right.$. — On l'obtient comme le chlorure multiple précédent. On reprend la masse fondue par l'eau et on fait cristalliser. Il se présente en cristaux noirs à poussière

Digitized by Google

rouge. Il est soluble dans l'eau qu'il colore en rouge. Lorsqu'on le chauffe au rouge blanc, l'iridium est réduit. Il est insoluble dans l'alcool qui le précipite de sa dissolution aqueuse.

Le chlorure d'iridicum forme un chlorure multiple analogue avec le chlorure de sodium.

Le chlorure d'iridicum et d'ammonium se précipite sous forme d'une poudre d'un rouge foncé. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude.

§ 1879. *Chlorure de palladicum et de potassium* $= Cl^3\left\{\begin{matrix}Pd\\K\end{matrix}\right.$. — On l'obtient en versant le chlorure de palladicum dans une dissolution de chlorure de potassium. C'est un précipité rouge, à peine soluble dans l'eau, et il se décompose par l'ébullition en oxyde de palladicum et chlorure d'hydrogène.

On n'a pu obtenir le chlorure multiple de sodium.

Le chlorure multiple à radical ammonium s'obtient comme celui de potassium.

§ 1880. Le chlorure de ruthénicum se combine également aux chlorures alcalins pour former des chlorures multiples.

III. — *DES CHLORURES MULTIPLES FORMÉS PAR LES CHLORURES TRIATOMIQUES ET MONATOMIQUES.*

SÉRIE ALUMINIQUE.

§ 1881. *Chlorure d'aluminicum et de potassium ou de sodium.* — On les obtient en chauffant un mélange des chlorures. Ces composés sont très-stables et peuvent supporter la chaleur rouge sans se décomposer.

Les autres chlorures multiples de la série sont peu connus.

SÉRIE PLATINIQUE.

§ 1882. *Chlorure d'or et de potassium* $= Cl^4\left\{\begin{matrix}Au^2\\K\end{matrix}\right.$. — On l'obtient en dissolvant 1 gramme d'or dans l'eau régale et en y ajoutant 0,51 grammes d'oxyde de carbonyle, de potassium et d'hydrogène $O^2\left\{\begin{matrix}CO\\K\\H\end{matrix}\right.$. On évapore à sec pour chasser l'excès d'acide, on redissout le résidu dans l'eau, on filtre et on fait cristalliser. Les cristaux ont pour formule $2\ Cl^4\left\{\begin{matrix}Au^2\\K\end{matrix}\right. + 5\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$. A 100°, ils perdent leur eau. Ce composé est jaune, soluble dans l'eau et l'alcool, inaltérable à la lumière.

Digitized by Google

Le chlorure d'or et de sodium est analogue au précédent, on l'obtient en remplaçant le sel de carbonyle de potassium par 0,73 grammes d'oxyde de carbonyle et de sodium.

Le chlorure d'or et d'ammonium $Cl^4\begin{cases}Au^2\\AzH^4\end{cases} + O\begin{cases}H\\H\end{cases}$ cristallise en aiguilles transparentes, très-solubles dans l'eau et l'alcool.

Le chlorure d'or forme également des chlorures multiples avec les chlorures de baryum, de strontium, de calcium, de magnésium, de manganosum, de cobaltosum, de nickelosum, de zinc et de cadmium.

§ 1883. *Chlorures multiples formés par le chlorure de sesqui-iridicum.* — Le chlorure de sesqui-iridicum peut se combiner aux chlorures alcalins pour former des chlorures multiples solubles. Leur dissolution est d'un brun-jaunâtre; par l'ébullition elle se décompose en chlorure multiple d'iridiosum soluble, et chlorure multiple d'iridicum insoluble. L'alcool les précipite de leurs dissolutions concentrées, sauf celui de sodium qui est soluble dans l'alcool.

§ 1884. *Chlorure d'iridium et de potassium* $= Cl^4\begin{cases}Ir^2\\K.\end{cases}$ — On l'obtient en calcinant l'iridium avec du nitre, dissolvant la matière dans l'eau régale, et évaporant à sec. On reprend par l'alcool pour dissoudre le chlorure de potassium en excès. Il reste une poudre brune qu'on reprend par l'eau pour faire cristalliser. Ce composé est brun foncé, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

§ 1885. *Chlorure de sesqui-rhodicum et de potassium* $= Cl^5\begin{cases}Rh^2\\K^2\end{cases} + O\begin{cases}H\\H\end{cases}$ — On l'obtient en faisant passer un courant de chlore sur un mélange de rhodium et de chlorure de potassium chauffé. On reprend par l'eau et on fait cristalliser. Il est rouge, il cristallise en prismes terminés par des pyramides à quatre faces. Il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le chlorure de sesqui-rhodicum et de sodium est aussi cristallisable; il ressemble au précédent.

Le chlorure de sesqui-rhodicum et d'ammonium s'obtient en mélangeant les dissolutions des deux chlorures et en évaporant la liqueur. Il est moins soluble que le précédent.

§ 1886. *Chlorure de sesqui-ruthénicum et de potassium* $= Cl^5\begin{cases}Ru^2\\K^2.\end{cases}$ — On l'obtient en versant l'une dans l'autre les dissolutions des deux chlorures. Il se précipite en cristaux d'un brun foncé, à peine solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le chlorure de sesqui-ruthénicum et d'ammonium $Cl^5\begin{cases}Ru^2\\2\,AzH^4\end{cases}$ s'obtient d'une manière analogue.

Digitized by Google

B. — DES BROMURES

§ 1887. Les brômures dirivent du type chlorure d'hydrogène, en remplaçant le radical chlore par le radical brôme, et le radical hydrogène par un autre radical. Suivant que ce dernier est négatif ou positif, on obtient :

1°. Les brômures négatifs.

2°. Les brômures positifs.

Les brômures peuvent, comme les chlorures, se combiner entr'eux pour former des brômures multiples.

Les brômures sont analogues aux chlorures, de manière qu'à chaque chlorure correspond un brômure d'une composition semblable. De même que nous avons commencé l'étude des chlorures par celle du chlorure d'hydrogène, nous commencerons l'étude des brômures par celle du brômure d'hydrogène.

BRÔMURE D'HYDROGÈNE = Br,H.

§ 1888. *Synonymie. — Acide brômehydrique.*

Il est composé de 1 volume de vapeur de brôme et 1 volume d'hydrogène, ce qui donne 2 volumes de brômure d'hydrogène. On détermine sa composition comme celle du chlorure d'hydrogène.

§ 1889. *Propriétés.* — Ces propriétés sont tout-à-fait analogues à celles du chlorure d'hydrogène. Le brômure d'hydrogène est un gaz incolore, qui fume à l'air. Il possède une odeur irritante. Sa densité = 2,731. Il n'est pas décomposé par la chaleur. L'oxygène n'a pas d'action sur lui, mais le chlore le décompose en donnant du chlorure d'hydrogène et du brôme. Dans une première double décomposition, il se produit du chlorure d'hydrogène et du chlorure de brôme :

$$Br,H + Cl,Cl = Cl,H + Cl,Br.$$

Ce dernier, en présence du brômure d'hydrogène, donne du chlorure d'hydrogène et du brôme :

$$Cl,Br + Br.H = Cl,H + Br,Br.$$

Le brômure d'hydrogène possède une grande affinité pour l'eau, il s'y dissout instantanément en donnant un liquide incolore, fumant à l'air, qui se comporte comme le chlorure d'hydrogène ; il distille sans altération à 126° et alors sa densité = 1,686. Le brôme ayant moins d'affinité que le chlore pour l'hydrogène, il s'ensuit que le brômure d'hydrogène est moins stable que le chlorure d hydrogène ; sa dissolution se décompose à l'air, il se produit de l'eau et le brôme mis en liberté colore la liqueur;

Digitized by Google

il se produit d'abord de l'oxyde de brôme $\left(O\begin{cases}Br\\H\end{cases}\right)$, qui, en présence du brômure d'hydrogène, donne de l'eau et du brôme :

$$2\,Br,H \;+\; O\,O \;=\; 2\,O\begin{cases}Br\\H\end{cases}$$

$$2\,O\begin{cases}Br\\H\end{cases} \;+\; 2\,Br,H \;=\; 2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} \;+\; 2\,Br,Br$$

Le brômure d'hydrogène donne, avec l'oxyde de nitryle, un liquide analogue à l'eau régale et qui en a les propriétés.

Le brômure d'hydrogène est décomposé par l'oxyde de sulfuryle, on obtient : de l'eau, de l'anhydride de bisulfuryle et du brôme. Les réactions sont analogues à celles de l'action de l'oxyde de sulfuryle sur le chlorure d'hydrogène à la chaleur rouge (§ 1644). C'est pourquoi on ne peut le préparer par un procédé semblable à celui qui a été employé pour le chlorure d'hydrogène, c'est-à-dire, en traitant le brômure de sodium par l'oxyde de sulfuryle.

§ 1890. *Préparation.* — On prend un tube doublement recourbé, comme l'indique la fig. 36, et ouvert aux deux bouts. On adapte à l'un des bouts un tube de dégagement et on ferme l'autre avec un bouchon. Au préalable, on place en A du brôme, et dans la partie B on met du phosphore mélangé avec du verre pilé humecté avec de l'eau. On chauffe légèrement la partie A du tube, le brôme se volatilise et sa vapeur se combine au phosphore pour former du brômure de phosphoricum qui, en présence de l'eau, se décompose en oxyde de phosphoricum et brômure d'hydrogène qui se dégage :

$$3\,Br,Br \;+\; Ph,Ph \;=\; 2\,Br^3,Ph$$

$$2\,Br^3,Ph \;+\; 6\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} \;=\; 2\,O^3\begin{cases}Ph\\H^3\end{cases} \;+\; 6\,Br,H$$

On prépare la dissolution aqueuse du brômure d'hydrogène, en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans de l'eau chargée de brôme, jusqu'à décoloration ; il se précipite du soufre. Les réactions sont les mêmes que celles que nous avons indiquées au § 1289, dans l'action du sulfure d'hydrogène sur le chlore.

I. — DES BROMURES NÉGATIFS.

§ 1891. Ils dérivent du type chlorure d'hydrogène en remplaçant le radical chlore par le radical brôme et le radical hydrogène par un radical négatif. Ils correspondent aux chlorures négatifs, tous les brômures négatifs n'ont pas été examinés, nous allons citer ceux qui sont bien connus.

Digitized by Google

§ 1892. *Brômure de cyanogène* = Br,Cy. — On l'obtient en chauffant un mélange de cyanure de mercuricum et de brôme, on recueille les vapeurs dans un récipient. Le brômure de cyanogène est un corps solide, incolore, d'une odeur pénétrante, tres-soluble dans l'eau et l'alcool. Il bout vers 40°, il cristallise en cube. Il forme, avec l'ammoniaque, deux composés qui ont pour formule $\frac{Br}{Az^6}\left\{\begin{matrix}Cy\\H^{18}\end{matrix}\right.$ et $\frac{Br}{Az^2}\left\{\begin{matrix}Cy\\H^6\end{matrix}\right.$.

§ 1893. *Sulfure de brômosulfuryle* = S,SBr^4. — On le prépare directement. C'est un liquide oléagineux, d'un brun foncé, fumant à l'air, d'une odeur analogue à celle du sulfure de chlorosulfuryle. L'eau le décompose comme ce dernier.

§ 1894. *Brômure de brômostannyle* = Br^2,Sn^2Br^2. — On l'obtient en mêlant de la limaille d'étain avec du brôme, la réaction est très-vive, le brômure de brômostannyle se sublime en cristaux blancs, fumant à l'air, fusibles. Il est soluble dans l'eau.

§ 1895. *Brômure brômophosphoryle* = $Br^3,PhBr^2$. — On l'obtient en combinant du phosphore avec du brôme en excès. Il est solide, jaune, fusible. A une chaleur plus forte il entre en ébullition et se sublime en aiguilles. Il fume à l'air. Il est soluble dans l'eau avec dégagement de chaleur et la liqueur renferme de l'oxyde de phosphoryle et du brômure d'hydrogène.

§ 1896. *Brômure de phosphoricum* = Br^3,Ph. — On l'obtient en faisant passer de la vapeur de brôme sur du phosphore en excès. Il se condense en un liquide jaunâtre, qui fume à l'air. Il est décomposé par l'eau en brômure d'hydrogène et oxyde de phosphoricum.

II — DES BROMURES POSITIFS.

§ 1897. Les brômures positifs dérivent du type chlorure d'hydrogène, en remplaçant le radical chlore par le radical brôme, et le radical hydrogène par un radical positif. Ils correspondent aux chlorures positifs, et nous les divisons comme eux en 3 classes :

1°. Les *brômures positifs monatomiques* = Br.M.

2°. Les *brômures positifs biatomiques* = Br^2,M.

3°. Les *brômures positifs triatomiques* = Br^3,M^2.

Les brômures ont une composition analogue à celles des chlorures, chaque chlorure positif possède son brômure correspondant.

Leurs propriétés sont les mêmes que celles des chlorures. Ils sont cependant moins volatils.

On les prépare :

1°. Par voie directe.

2°. Par l'action d'un métal sur le brômure d'hydrogène.

Digitized by Google

3°. Par l'action du brômure d'hydrogène sur les oxydes ou les sels de carbonyle.

4°. On prépare les brômures solubles par double décomposition du brômure de baryum avec un sel de sulfuryle en solution.

§ 1898. *Caractères distinctifs des brômures positifs.* — Avec l'oxyde de sulfuryle, ils dégagent des vapeurs de brôme mêlées de brômure d'hydrogène et d'anhydride de bisulfuryle.

Lorsqu'on chauffe un mélange de brômure, de manganyle et d'oxyde de sulfuryle, il se dégage des vapeurs de brôme pur.

Les brômures solubles sont précipités par l'oxyde de nitryle et d'argenticum comme les chlorures ; mais le précipité prend immédiatement une teinte brune, il est aussi soluble dans l'ammoniaque.

Les brômures en solution sont décomposés par le chlore, et le brôme est mis en liberté.

I. — *DES BROMURES POSITIFS MONATOMIQUES.*

SÉRIE POTASSIQUE.

§ 1899. *Brômure de potassium* = Br,K. — Nous avons vu (§ 107) comment on retirait ce composé des eaux-mères des marais salants. Il est blanc, très-soluble dans l'eau, il cristallise en cubes comme le chlorure ; il décrépite au feu, puis il fond sans décomposition. Il est légèrement soluble dans l'alcool.

§ 1900. *Brômure de sodium* = Br,Na. — Il ressemble au précédent. On l'obtient en dissolvant du brôme dans de la soude ; il se produit du brômure de sodium et de l'oxyde de brômyle et de sodium, on évapore à sec, on calcine et il reste du brômure de sodium. Quand il cristallise à une température supérieure à 20°, les cristaux sont cubiques et anhydres ; mais à une température plus basse, il cristallise en tables hexagonales renfermant 2 molécules d'eau.

§ 1901. *Brômure d'ammonium* = Br,AzH^4. — On le prépare en dissolvant du brôme dans l'ammoniaque jusqu'à saturation et évaporant. Il cristallise en prismes rectangulaires, blancs, volatils. A l'air, il perd peu à peu de l'ammoniaque et du brôme est mis en liberté.

SÉRIE BARYTIQUE.

§ 1902. *Brômure de baryum* = Br,Ba. — Il est blanc, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

§ 1903. *Brômure de calcium* = Br,Ca. — Il ressemble au chlorure, il est déliquescent.

§ 1904. *Brômure de magnésium* = Br,Mg. — Il est déliquescent, il abandonne du brômure d'hydrogène pendant l'évaporation.

Digitized by Google

SÉRIE FERRIQUE.

§ 1905. *Brômure de manganosum* = Br,Mn. — Ce sont des petits cristaux incolores, déliquescents, qui se décomposent quand on les chauffe au contact de l'air.

§ 1906. *Brômure de ferrosum* = Br,Fe. — On le prépare en faisant réagir du brôme sur un excès de fer, par voie sèche ou par voie humide. Il est jaune, très-fusible; il est soluble dans l'eau qu'il colore en vert et les cristaux provenant de l'évaporation sont verdâtres. A l'air, il se décompose et la dissolution dépose du brômure de ferricum jaune.

§ 1907. *Brômure de nickelosum* = Br,Ni. — Il est d'un blanc sale, déliquescent, soluble dans l'eau et l'alcool. Il est volatil quand on le chauffe à l'abri de l'air, mais à l'air il se transforme en oxyde de nickelosum et le brôme devient libre.

SÉRIE STANNIQUE.

§ 1908 *Brômure de zinc* = Br,Zn. — On le prépare comme le chlorure Il est blanc, cristallin, déliquescent, soluble dans l'eau et l'alcool. Il est fusible à la chaleur rouge, volatil à une température plus élevée. Il se combine à l'oxyde de zinc pour former des oxy-brômures.

§ 1909. *Brômures de cadmium* = Br,Cd. — On l'obtient en ajoutant le métal divisé dans de l'eau brômée et évaporant la liqueur; ou bien par double décomposition du brômure de baryum avec l'oxyde de sulfuryle et de cadmium. Il est blanc, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il est volatil au rouge blanc.

§ 1910. *Brômure de plomb* = Br,Pb. — Il est blanc, très-peu soluble dans l'eau froide, il se fond par la chaleur sans décomposition en un liquide rouge qui devient jaune par refroidissement. Il se combine à l'oxyde de plomb. On l'obtient en précipitant un sel de plomb par le brômure de potassium.

SÉRIE CUIVRIQUE.

§ 1911. *Brômure de cuprosum* = Br,Cu^2. — Il ressemble au chlorure. Il est soluble dans le chlorure d'hydrogène. Il est fusible sans altération.

§ 1912. *Brômure de cupricum* = Br,Cu. — Il est analogue au chlorure de cupricum.

§ 1918 *Brômure de mercurosum* = Br,Hg^2. — Il ressemble au chlorure. Il est blanc, insoluble dans l'eau, volatil en-dessous du rouge sombre. Avec l'ammoniaque, il donne une poudre noire qui a pour formule $\begin{matrix} Br \\ Az \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Hg^2 \\ Hg. \\ H^2 \end{matrix}\right.$ On l'obtient en précipitant un sel de mercurosum par un brômure alcalin.

§ 1914. *Brômure de mercuricum* = Br,Hg. — On l'obtient en dissol-

vant du brômure de mercurosum dans dans de l'eau brômée. Il cristallise en aiguilles blanches, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; il est volatil.

Il forme avec l'oxyde de mercuricum un oxybrômure $\begin{matrix} O^3 \\ Br^2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Hg^6 \\ Hg^2 \end{matrix}\right.$ analogue à l'oxychloruro et qui se prépare comme lui.

Le brômure de mercuricum se combine aux brômures alcalins et terreux pour former des brômures multiples.

§ 1915. *Brômure d'argenticum* = Br.Ag. — On l'obtient en versant un brômure soluble dans un sel d'argenticum On lave le précipité et on le dessèche dans l'obscurité. A la lumière, il s'altère et il brunit beaucoup plus rapidement que le chlorure d'argenticum. On le trouve dans la nature au Mexique et en Bretagne, en petites masses ou en cristaux octaédriques d'un jaune-verdâtre. Il forme des brômures multiples avec les brômures alcalins et alcalino-terreux.

II. — *DES BROMURES POSITIFS BIATOMIQUES.*

§ 1916. *Brômure de platinicum* = Br^2,Pl. — On l'obtient en dissolvant le platine dans un mélange de brômure d'hydrogène et d'oxyde de nitryle. La dissolution est d'un brun-rougeâtre et donne, par l'évaporation, une masse brune cristalline. Sa dissolution précipite, comme le chlorure, les sels de potassium en donnant un brômure multiple $Br^3\left\{\begin{matrix} Pl \\ K \end{matrix}\right.$. Il se combine aussi aux brômures de sodium, de baryum, de calcium, de magnésium et de zinc.

III. — *DES BROMURES POSITIFS TRIATOMIQUES.*

§ 1917. *Brômure d'aluminicum* = Br^3,Al^2. — On l'obtient comme le chlorure, auquel il ressemble. Il cristallise en aiguilles déliquescentes. Il se décompose au rouge en donnant de l'alumine.

§ 1918. *Brômure de ferricum* = Br^3,Fe^2. — On l'obtient en faisant passer de la vapeur de brôme sur du fer chauffé au rouge, il se sublime en cristaux rouges, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. On peut l'obtenir en solution en dissolvant du fer dans de l'eau chargée de brôme.

§ 1919. *Brômure de chromicum* = Br^3,Cr^2. — Il est vert, soluble dans l'eau.

C. — DES IODURES.

§ 1920. Les iodures dérivent du type chlorure d'hydrogène en remplaçant le radical chlore par le radical iode et le radical hydrogène par un autre radical. Suivant que ce dernier est négatif ou positif, on obtient :

Digitized by Google

1°. Les iodures négatifs.
2°. Les iodures positifs.

Ils correspondent aux chlorures et aux brômures et ce que nous avons dit des chlorures s'applique aussi aux iodures. On connait aussi des iodures multiples.

Nous commencerons l'étude des iodures par celle de l'iodure d'hydrogène qui correspond au chlorure d'hydrogène.

IODURE D'HYDROGÈNE = Io,H.

§ 1921. *Synonymie. — Acide iodehydrique, iodide hydrique.*

§ 1922. *Propriétés.*— L'iodure d'hydrogène ressemble par ses propriétés au chlorure et au brômure d'hydrogène, on en détermine la composition par le procédé qui a été employé pour le chlorure d'hydrogène. C'est un gaz incolore, qui répand à l'air des fumées blanches d'une odeur forte, désagréable. Sa densité = 4,4442 A un froid très intense il se solidifie, alors il est blanc, transparent, ressemblant à de la glace (Faraday). Une haute température le décompose en partie en iode et hydrogène.

L'oxygène et tous les corps oxydants, l'oxyde de nitryle, l'oxyde de sulfuryle, les sels de ferricum etc., le décomposent, il se produit de l'eau et l'iode est mis en liberté.

L'iodure d'hydrogène est très-soluble dans l'eau, il donne une liqueur incolore, fumant à l'air, ressemblant à la dissolution du chlorure d'hydrogène par son odeur et ses propriétés. Elle s'en distingue en ce que l'air la décompose, il se produit de l'eau et l'iode, mis en liberté, colore la liqueur en brun-foncé ; lorsque l'eau en est saturée, l'iode se précipite et alors la liquenr se décolore ; la coloration provient de la solubilité de l iode dans l'iodure d'hydrogène :

$$2\mathrm{Io,H} + \mathrm{O,O} = 2\mathrm{O}\begin{cases}\mathrm{Io}\\\mathrm{H}\end{cases}$$

$$\text{mais } 2\mathrm{O}\begin{cases}\mathrm{Io}\\\mathrm{H}\end{cases} + 2\mathrm{Io,H} = 2\mathrm{O}\begin{cases}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{cases} + 2\mathrm{Io,Io}$$

La densité de cette dissolution est 1,10 ; elle distille sans altération à 128° et alors sa densité est 1,07.

Le chlore et le brôme décompose l'iodure d'hydrogène, on obtient de l'iode et du chlorure ou du brômure d'hydrogène.

Les métaux le décomposent, il se forme un iodure et il se dégage de l'hydrogène. Leur action est très-vive, c'est pourquoi on ne peut recueillir le gaz sur le mercure, il faut le recevoir dans des flacons pleins d'air.

§ 1923. *Préparation.* — Comme le brômure d'hydrogène il est décomposé par l'oxyde de sulfuryle, c'est pourquoi on ne peut l'obtenir en fai-

Digitized by Google

sant réagir de l'oxyde de sulfuryle sur de l'iodure do sodium. On le prépare comme le brômure d'hydrogène et les réactions sont les mêmes (§ 1890). On place de l'iode dans un tube A (fig.37) fermé à un bout ; on le recouvre d'un mélango de phosphoro et de verre pilé humecté d'eau. Le gaz se dégage par un tube de dégagement.

On l'obtient en solution comme le brômuro d'hydrogène (§ 1890), en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans de l'eau tenant do l'iode en suspension.

I. — DES IODURES NÉGATIFS.

§ 1924. Ils dérivent du type chlorure d'hydrogène en romplaçant le radical chlore par le radical iode, et le radical hydrogène par un radical négatif. Il sont analogues aux chlorures négatifs, à chaque chloruro correspond un iodure ; nous alons passer en revuo les mieux connus.

§ 1925. *Iodure de cyanogène* = Io,Cy. — On l'obtient en soumettant à uno douce chaleur dans un flacon, un mélange do 1 1/2 partios do cyanure de mercuricum et 3 p. d'iodo ; il se produit de l'iodure de mercuricum et de l'iodure de cyanogène qui se volatilise et se dépose sur les parois du flacon en aiguilles blanches, solubles dans l'eau. l'alcool, l'éther et les huilos ossentielles ; il possède une odeur vive et piquante. Les alcalis le décomposent en donnant un cyanuro et un sel d'iodyle. Il forme, avec l'ammoniaquo deux composés $\begin{matrix} Io \\ Az \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Cy \\ H^3 \end{matrix}\right.$ et $\begin{matrix} Io \\ Az^3 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Cy \\ H^9 \end{matrix}\right.$.

§ 1926. *Sulfure de sulfiodyle* S,S Io^4. — On l'obtient en chauffant légèrement un mélange des deux corps ; c'est une masse d'un gris d'acier, si l'on continue à chauffer on obtient lo protoiodure de soufre S,SIo^2.

§ 1927. *Iodure d'iodostannyle* = Io^2,Sn^2Io^2. — On l'obtiont on dissolvant l'oxyde de stannyle dans l'iodure d'hydrogène. Il se dépose on cristaux jaunes qui, par l'ébullition, sont décomposés par l'eau en iodure d'hydrogéno et oxydo do stannylo.

II. — DES IODURES POSITIFS.

§ 1928. Les iodures positifs dérivont du type chlorure d'hydrogène, en remplaçant le radical chlore par le radical iode, et le radical hydrogèno par un radical positif. Ils ont la même composition quo les chlorures, savoir :

1°. *Iodures positifs monatomiques* = Io,M.
2°. *Iodures positifs biatomiques* = Io^2,M.
3°. *Iodures positifs triatomiques* = Io^3,M^2.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES IODURES POSITIFS.

§ 1929. Les iodures positifs sont solides. Leurs couleurs sont très-variables ; celui de plomb est jaune brillant, celui de mercure rouge vermillon. Quelques-uns (celui de plomb) ont l'éclat métallique. La plupart sont fusibles et cristallisables.

Les iodures de potassium, de sodium, de zinc et de mercuricum sont volatils sans décomposition. Ceux des métaux de la septième série sont décomposés par le feu. L'iodure de mercurosum, étant chauffé brusquement, se sublime sans altération ; mais si on le chauffe lentement il se transforme en iodure de mercuricum.

La lumière décompose les iodures de mercurosum et d'argenticum.

Tous les iodures sont inodores, ceux qui sont solubles dans l'eau ont une saveur désagréable.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES IODURES POSITIFS.

§ 1930. L'hydrogène agit sur les iodures comme sur les chlorures, il décompose ceux des métaux des quatre dernières séries.

Le chlore et le brôme les décomposent tous, il se forme un chlorure ou un brômure et l'iode est mis en liberté. Sous l'influence de l'eau et du chlore en excès, on obtient du chlorure d'hydrogène et de l'oxyde d'iodyle.

A la chaleur rouge, l'oxygène décompose tous les iodures, excepté ceux de potassium, de sodium et de plomb : il se forme un oxyde et l'iode se volatilise.

Le soufre agit sur les iodures comme sur les chlorures, c'est-à-dire qu'il se combine au métal et à l'iode.

Le phosphore se comporte comme avec les chlorures.

Le carbone, l'azote, le bore et le silicium n'ont pas d'action sur les iodures. Les métaux positifs agissent sur les iodures comme sur les chlorures.

§ 1931. *Action de l'eau.* — Les iodures des métaux des deux premières séries sont solubles dans l'eau. Les autres sont pour la plupart insolubles.

§ 1932. *Action des acides.* — L'oxyde de nitryle et l'oxyde de sulfuryle concentrés et à chaud décomposent les iodures, il se forme de l'iode et de l'anhydride de bisulfuryle.

L'oxyde de nitryle étendu et à chaud se colore par l'iode mis en liberté. L'action du chlore et celle de l'oxyde de nitryle fournissent un moyen de reconnaître une très-petite quantité d'iode dans une liqueur, au moyen d'une solution d'amidon qui la colore en bleue.

Digitized by Google

Le chlorure et le brômure d'hydrogène en solution n'ont pas d'action sur les iodures secs. Le chlorure d'hydrogène gazeux décompose quelques iodures, en donnant de l'iodure d'hydrogène et un chlorure.

Le sulfure d'hydrogène décompose les iodures dont les métaux peuvent former des sulfures insolubles qui se précipitent.

L'iodure d'hydrogène se combine à quelques iodures. Enfin les iodures positifs peuvent se combiner entr'eux pour former des iodures multiples. Ainsi : l'iodure de potassium produit dans les sels de mercuricum un précipité rouge d'iodure de mercuricum qui se redissout dans un excès d'iodure de potassium en donnant une liqueur incolore.

PRÉPARATION DES IODURES POSITIFS.

§ 1933. On peut les préparer par plusieurs procédés :

1°. — En chauffant l'iode avec un métal (fer, zinc, plomb, mercure).
2°. — En traitant un métal par l'iode et l'eau (1re et 2e séries).
3°. — Par l'action de l'iodure d'hydrogène sur un oxyde positif.
4°. — Par l'action de l'iode sur une dissolution d'un alcali.
5°. — En précipitant un sel oxygéné par un iodure alcalin (sel de plomb).
6°. — En décomposant un iodure soluble par un sel de carbonyle alcalin.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES IODURES POSITIFS.

§ 1934. Traités à chaud par l'oxyde de sulfuryle, ils dégagent des vapeurs violetes d'iode. A froid l'iode se précipite.

Les iodures en solution, traités par le chlore ou l'oxyde de nitryle, laissent précipiter de l'iode. Si la solution iodée est mélangée d'une solution d'amidon, la liqueur se colore en bleue. Cette réaction se produit, si faible que soit la quantité d'iode.

Les iodures insolubles sont la plupart décomposés par l'oxyde de nitryle, il se dégage de l'iode sous forme de vapeurs violettes.

Si l'on chauffe un iodure avec du manganyle et de l'oxyde de sulfuryle, il dégage des vapeurs violettes d'iode.

Les iodures en solution sont précipités en blanc-jaunâtre par l'oxyde de nitryle et d'argenticum, le précipité brunit à la lumière, mais il est insoluble dans l'ammoniaque.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX IODURES POSITIFS.

§ 1935. *Iodure de potassium* = Io,K. — On l'obtient en dissolvant de l'iode, jusqu'à saturation, dans une dissolution de potasse. On évapore à

Digitized by Google

sèe, puis on calcine le résidu avec du charbon pour décomposer le sel d'iodyle, qui s'est formé, en oxygène et iodure de potassium. On reprend par l'alcool et on fait cristalliser.

On retire par cristallisation une grande quantité d'iodure de potassium, des eaux-mères de varechs lorsqu'elles ont déposé les chlorures de potassium et de sodium ainsi que les sels de sulfuryle qu'elles renferment. Les varechs sont des plantes qui croissent sur le bord de l'océan ; elles donnent par l'incinération une cendre appelée *soude de varech*. On la lessive à chaud et elle donne, par cristallisation, des chlorures de potassium et de sodium.

L'iodure de potassium est un corps solide blanc, fusible, volatil à une température élevée en répandant des fumées épaisses ; il donne, après la fusion, une masse cristalline, nacrée, à réaction alcaline. Il possède une saveur acre, il cristallise en cubes. Il est très-déliquescent, il est soluble dans l'eau avec abaissement de température ; il est aussi soluble dans l'alcool, mais moins que dans l'eau. L'iodure de potassium est décomposé par le chlore, il se produit un dépôt d'iode ; mais un excès de chlore fait disparaître ce précipité et le convertit, en présence d'une grande quantité d'eau, en chlorure d'hydrogène et oxyde d'iodyle.

§ 1936. *Iodure de sodium* = Io,Na. — On le rencontre dans les eaux-mères de Varech ; on le prépare comme l'iodure de potassium. A 20° et au-dessus, il cristallise en cubes ; à une température plus basse il cristallise en tables hexagonales contenant une molécule d'eau. Il est fusible ; à une température plus élevée il se volatilise en perdant de l'iode.

§ 1937. *Iodure d'ammonium* = Io,AzH^4. — On le prépare en saturant l'ammoniaque par l'iode et évaporant jusqu'à cristallisation, ou en précipitant l'iodure de ferrosum par de l'oxyde de carbonyle et d'ammonium. Il est blanc, soluble dans l'eau. Au contact de l'air l'ammoniaque se dégage peu à peu et il reste de l'iode.

§ 1938. *Iodure de baryum* = Io,Ba. — Il cristallise en aiguilles déliquescentes, solubles dans l'eau. Il perd une partie de son iode à l'air et il se produit de l'oxyde de carbonyle et de baryum.

§ 1939. *Iodure de calcium* = Io,Ca. — On l'obtient en saturant un lait de chaux par de l'iode. Il est déliquescent, il est inaltérable par la chaleur seule ; mais si on le chauffe à l'air, il perd son iode et il reste de la chaux.

§ 1940. *Iodure de magnésium* = Io,Mg. — Il est déliquescent, il se décompose à l'air en iodure d'hydrogène et magnésie. On ne le connaît qu'en combinaison avec l'eau.

§ 1941. *Iodure de ferrosum* = Io,Fe. — On l'obtient en chauffant 5 parties d'iode, 25 d'eau dans laquelle on ajoute 2,5 de limaille de fer. On obtient une liqueur verte qui, par l'évaporation, donne l'iodure de ferrosum.

§ 1942. *Iodure de manganosum* = Io,Mn. — Il peut cristalliser. Il est déliquescent ; il est indécomposable à la chaleur rouge, à l'abri de l'air.

Digitized by Google

§ 1943. *Iodure de nickelosum* $= Io,Ni$. — Il cristallise avec 3 molécules d'eau. Sa dissolution, évaporée à sec et chauffée légèrement, laisse, après avoir été reprise par l'eau, une poudre d'un rouge-brun dont une partie se redissout dans l'iodure de nickelosum non altéré en lui communiquant une couleur d'un vert-brunâtre et une odeur d'iode. Le précipité brun est un oxy-iodure dont la formule est $\begin{matrix} O^3 \\ Io^2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Ni^6 \\ Ni^2 \end{matrix}\right. + 15\,O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.$ (Erdmann).

L'iodure de nickelosum se combine à l'ammoniaque comme le chlorure.

§ 1944. *Iodure d'étain* Io,Sn. — L'étain en poudre, chauffé avec le double de son poids d'iode, donne de l'iodure d'iodostannyle qui se sublime et de l'iodure d'étain. Ce dernier est fixe à la chaleur rouge, soluble en petite quantité dans l'eau d'où il se précipite, par évaporation et refroidissement, en cristaux contenant 3 molécules d'eau. Lorsqu'on le chauffe à l'air, il se décompose et il se produit de l'iodure d'iodostannyle et de l'oxyde de stannyle.

§ 1945. *Iodure de zinc* $= Io,Zn$. — Pour le préparer on met de l'iode dans de l'eau et on y ajoute des lames de zinc; on laisse réagir jusqu'à décoloration de la liqueur et on décante. On concentre le liquide et l'iodure de zinc se dépose par le refroidissement. Il est blanc, très-déliquescent. Chauffé à l'air, il donne de l'iode et de l'oxyde de zinc.

§ 1946. *Iodure de cadmium* $= Io,Cd$. — On l'obtient comme le précédent. Il cristallise en paillettes blanches nacrées, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau et l'alcool. Par la chaleur il se fond, et à une température plus élevée il se décompose en iode et cadmium.

§ 1947. *Iodure de plomb* $= Io,Pb$. — On l'obtient en précipitant un sel de plomb par un iodure alcalin. Il se précipite en poudre jaune, très-peu soluble dans l'eau. Il se combine avec plusieurs iodures et surtout avec les iodures alcalins pour former des iodures multiples; celui de potassium $Io^2\left\{\begin{matrix} Pb \\ K \end{matrix}\right.$ est jaune, très-peu soluble dans l'eau.

La potasse dissout l'iodure de plomb en le décomposant.

Il se combine avec l'oxyde de plomb pour former des oxy-iodures de plomb. On obtient $\begin{matrix} O \\ Io^2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Pb^2 \\ Pb^2 \end{matrix}\right.$ en précipitant un mélange de sel d'acétyle et de plomb neutre et basique par de l'iodure de potassium et en faisant bouillir le précipité dans l'eau. Si l'on emploie le sel d'acétyle neutre seul, on obtient $\begin{matrix} O \\ Io \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Pb^2 \\ Pb \end{matrix}\right.$. Enfin, avec le sel d'acétyle basique, le précipité a pour formule $\begin{matrix} O^5 \\ Io^2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Pb^{10} \\ Pb^2 \end{matrix}\right.$. Ces sels sont jaunes, insolubles dans l'eau.

L'iodure de plomb forme, avec le chlorure d'ammonium, un composé qui a pour formule $\begin{matrix} Cl^3 \\ Io^2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} 3\,AzH^4 \\ Pb^2 \end{matrix}\right.$. On l'obtient en refroidissant lentement une dissolution bouillante d'oxyde d'acétyle et de plomb, d'iodure de potassium et de chlorure d'ammonium, il cristallise en aiguilles jaunes.

Digitized by Google

§ 1948. *Iodure de cuprosum* $= Io,Cu^2$. — On l'obtient en précipitant un sel de cuprosum par un iodure alcalin. Il est blanc, insoluble dans l'eau.

§ 1949. *Iodure de mercurosum* $= Io,Hg^2$.— On l'obtient : 1°. En broyant de l'iode avec un excès de mercure dans un mortier et en y ajoutant un peu d'alcool pour activer la réaction.

2°. En précipitant un excès d'oxyde de nitryle et de mercuricum par l'iodure de potassium.

C'est une poudre verte, insoluble dans l'eau. Il est fusible et volatil sans altération si on le chauffe brusquement; mais si on le chauffe lentement, il se décompose en mercure et iodure de mercuricum. Il éprouve la même altération de la part de la lumière, du chlorure d'hydrogène, des iodures alcalins et alcalino-terreux; il devient noir.

§ 1950. *Iodure de mercuricum* $= Io, Hg$. — On le prépare :

1°. En traitant de l'iodure de potassium par un sel de mercuricum. Il faut alors employer les quantités strictement nécessaires, car, si l'iodure de potassium est en excès, il se produit un iodure multiple.

2°. On introduit dans un flacon 100 grammes de mercure avec 1 kilog. d'alcool à 93°; on y ajoute 124 grammes d'iode pulvérisé, par 10 grammes à la fois. On agite la liqueur, il se précipite de l'iodure de mercuricum d'une nuance rouge-hyacinthe, qui devient rouge par la pulvérisation.

L'iodure de mercuricum peut se présenter sous deux états; tantôt il est rouge, cristallisé en octaèdres à base carrée; tantôt il est d'un jaune d'or, cristallisé en prisme droit à base rhombe. Il passe rapidement d'un état à l'autre; ainsi, il suffit de chauffer le rouge, pour qu'il se fonde, qu'il se volatilise et qu'il cristallise en prismes jaunes, mais il redevient rouge petit à petit. Il suffit de frotter l'iodure jaune avec un corps dur pour qu'il devienne rouge.

L'iodure de mercuricum est peu soluble dans l'eau, il faut 150 parties d'eau froide pour en dissoudre 1 partie. Il est soluble dans l'alcool, et cette dissolution est incolore; par la cristallisation lente, il se précipite de l'iodure rouge, si la cristallisation est rapide il se précipite du jaune. Il est soluble dans les acides à l'aide de la chaleur.

Le sulfure d'hydrogène le décompose en donnant un composé blanc qui a pour formule $\begin{matrix} S \\ Io \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} Hg^2 \\ Hg \end{matrix} \right.$.

Il se dissout dans les iodures alcalins pour former des iodures multiples.

Les chlorures de potassium et de sodium le dissolvent également.

L'iodure de mercuricum se combine avec l'iodure de mercurosum pour former un iodure multiple jaune, qui a pour formule $Io^3 \left\{ \begin{matrix} Hg^2 \\ Hg^2 \end{matrix} \right.$. On l'obtient en précipitant l'oxyde de nitryle et de mercurosum par l'iodure de potassium ioduré. Il contient souvent une petite quantité d'iodure de mercuricum dont on le débarasse par des lavages à l'alcool (Boullay).

D'après Boutigny, lorsqu'on suspend des cristaux de chlorure de mercurosum dans un flacon contenant de l'iode, ces cristaux augmentent de poids en absorbant les vapeurs d'iode, ils deviennent rouges sans changer de forme et ils prennent la composition $\begin{matrix}Cl\\Io\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right.$. Ce composé est fusible, fixe.

§ 1951. *Iodure d'argenticum* = Io Ag. — On l'obtient en précipitant un sel d'argenticum par un iodure alcalin. Il ressemble au chlorure et au brômure d'argenticum. Il est blanc-jaunâtre, insoluble dans l'eau. Il noircit à la lumière, mais plus lentement que le chlorure. Par la chaleur, il devient rouge foncé, mais il redevient jaune par le refroidissement. Il est réduit par l'hydrogène, le fer, le zinc et le cuivre.

Le chlorure d'hydrogène bouillant le transforme en chlorure d'argenticum. Il est beaucoup moins soluble dans l'ammoniaque que le chlorure, 2500 parties d'ammoniaque n'en dissolvent qu'une partie. Il se dissout aussi dans l'iodure de potassium pour former un iodure multiple $Io^2\left\{\begin{matrix}Ag\\K\end{matrix}\right.$ cristallisable.

On le trouve dans la nature, dans les minérais du Mexique et à Poullaouen, en cristaux blancs, lamelleux.

§ 1952. *Iodure d'aurosum* = Io, Au. — On le prépare en dissolvant à chaud de l'or divisé dans l'iodure d'hydrogène additionné d'un peu d'oxyde de nitryle ; on filtre et par refroidissement l'iodure d'aurosum se dépose en poudre jaune, insoluble dans l'eau. A 150°, il se décompose en or et iode.

§ 1953. *Iodure de platinosum* = Io,Pl. — On l'obtient en faisant bouillir du chlorure de platinosum avec un excès d'iodure de potassium en dissolution concentrée. C'est une poudre noire, insoluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans l'iodure d'hydrogène, qui se décompose vers 300° en iode et platine.

§ 1954. *Iodure de platinicum* = Io^2,Pl. — On l'obtient en faisant bouillir du chlorure de platinicum avec de l'iodure de potassium, et évaporant. L'iodure de platinicum est noir, insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'alcool. A 131°, il perd de l'iode pour se transformer en iodure de platinosum. Il se combine avec les iodures alcalins pour former des iodures multiples analogues aux chlorures multiples ; l'iodure de platinicum et de potassium a pour formule $Io^3\left\{\begin{matrix}Pl\\K.\end{matrix}\right.$

§ 1955. *Iodure de ferricum* = Io^3, Fe^2. — On l'obtient en dissolvant l'oxyde de ferricum dans l'iodure d'hydrogène, ou bien en traitant le fer très-divisé par l'iode. Il est soluble dans l'eau. sa dissolution est brune.

Digitized by Google

D. — DES FLUORURES.

§ 1956. Les fluorures dérivent du type chlorure d'hydrogène en remplaçant le radical chlore par le radical fluor, et le radical hydrogène par un autre radical. Suivant que ce dernier sera négatif ou positif, on obtiendra :

1°. Les *fluorures négatifs*.

2°. Les *fluorures positifs*.

On connait aussi des fluorures multiples.

Les fluorures correspondent aux chlorures, bromures et iodures. Nous commencerons leur étude par celle du fluorure d hydrogène qui correspond au chlorure d'hydrogène.

FLUORURE D'HYDROGÈNE = Fl, H.

§ 1957. *Synonymie.* — *Acide fluorhydrique, fluoride hydrique.*

§ 1958. *Propriétés physiques.* — Le fluorure d'hydrogène est un gaz incolore, fumant à l'air, qui se liquéfie à un froid de — 12° ou par une forte pression. Il se combine avec l'eau pour former un liquide incolore, qui répand à l'air des fumées blanches; sa densité est de 1,06, il bout à 15° en dégageant du fluorure d hydrogène. Le fluorure d'hydrogène possède une odeur vive, piquante. Il détruit les tissus organiques avec une grande énergie, une seule goutte sur la peau y produit une brûlure et une inflammation des plus vives et qui, étendue sur une grande surface, peut occasionner la mort.

§ 1959. *Propriétés chimiques.* — Le fluorure d'hydrogène possède une grande affinité pour l'eau ; une goutte de fluorure d'hydrogène liquéfié projetée dans l'eau, y produit un bruit analogue à celui d'un fer rouge qu'on y plongerait.

Le fluorure d'hydrogène n'est pas décomposé par les métaux négatifs, mais il attaque tous les métaux positifs, le plomb et le platine exceptés, en donnant lieu à un fluorure et un dégagement d'hydrogène ; la réaction est semblable à celle qui se produit dans l'action du chlorure d'hydrogène sur les métaux positifs (§ 1644).

Sa propriété la plus remarquable est celle d'attaquer le verre. Le verre est un sel de silicium à radical positif potassium et calcium ou sodium et calcium (§ 955). Le fluorure d'hydrogène réagit sur l'oxyde de silicium du verre pour former du fluorure de silicium gazeux :

$$3\,\mathrm{Fl,H} + \mathrm{O}^3\left\{\begin{matrix}\mathrm{Si}\\ \mathrm{H}^3\end{matrix}\right. = 3\,\mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + \mathrm{Fl}^3\mathrm{,Si}$$

On met à profit cette propriété pour graver sur verre et pour inscrire

les divisions sur les thermomètres. A cet effet, on recouvre le verre d'un vernis formé de cire et de térébenthine, puis, au moyen d'un stylet, on dénude le verre au point où on veut l'attaquer ; alors on place le verre au-dessus d'un vase en plomb contenant un mélange d'oxyde de sulfuryle et de fluorure de calcium et que l'on chauffe légèrement ; la gravure est alors mate. Mais si, au lieu d'attaquer le verre par le fluorure d'hydrogène gazeux, on verse sur le verre du fluorure d'hydrogène liquide, la gravure n'est plus aussi visible.

§ 1960. *Préparation.* — On doit se servir, pour préparer le fluorure d'hydrogène, de vases en plomb ou en platine. On se sert d'une cornue en plomb formée de deux pièces (fig. 38) A et B s'emboîtant l'une dans l'autre. Dans la partie inférieure B on place de l'oxyde de sulfuryle concentré et du fluorure de calcium en poudre, puis on remet la partie supérieure ou couvercle A. On adapte au col de la cornue un tuyau en plomb C qui sert de récipient et qu'on entoure de glace ; il porte à son extrémité fermée un petit trou o pour livrer passage à l'air dilaté et à l'excès de gaz. On lutte les joints avec un lut argileux, puis on chauffe légèrement ; les vapeurs vont se condenser dans le récipient. Ainsi obtenu, il est très-concentré ; si on veut l'avoir plus étendu, on place un peu d'eau dans le récipient :

$$O^2\begin{Bmatrix}SO^2\\H^2\end{Bmatrix} + 2\,Fl,Ca = O^2\begin{Bmatrix}SO^2\\Ca^2\end{Bmatrix} + 2\,Fl,H.$$

I. — DES FLUORURES NÉGATIFS.

§ 1961. Ils correspondent aux chlorures négatifs, nous allons examiner les principaux :

§ 1962. *Fluorure de phosphoricum* $= Fl^5,Ph.$ — Il se forme en distillant du fluorure de plomb avec du phosphore dans un vase en platine. C'est un liquide fumant à l'air que l'eau décompose en fluorure d'hydrogène et oxyde de phosphoricum.

§ 1963. *Fluorure d'antimonicum* $= Fl^5,Sh.$ On l'obtient en dissolvant l'oxyde d'antimonicum dans le fluorure d'hydrogène. Par l'évaporation, il se dépose en cristaux incolores, solubles dans l'eau sans décomposition.

§ 1964. *Fluorure de bore* $= Fl^3,Bo.$ — On le prépare :

1°. En chauffant à une température élevée, dans un canon de fusil un mélange d'oxyde de bore et de fluorure de calcium :

$$O^3\begin{Bmatrix}Bo\\Bo\end{Bmatrix} + 3\,Fl,Ca = O^3\begin{Bmatrix}Bo\\Ca^3\end{Bmatrix} + Fl^3,Bo$$

2°. — On chauffe, dans une cornue en verre, un mélange de 1 partie d'oxyde de bore fondu, 2 de fluorure de calcium, et 72 d'oxyde de sulfuryle,

Digitized by Google

Le fluorure de bore est un gaz incolore, d'une odeur suffocante, sa densité est de 2,3124. Il fume à l'air, un gaz contenant des traces d'humidité produit avec lui des fumées épaisses.

Il n'est décomposé par aucun métal, cependant le potassium, chauffé dans ce gaz, le décompose en donnant du bore et du fluorure de potassium (§ 160). L'oxyde de sulfuryle en dissout 50 fois son volume.

Le fluorure de bore est le gaz qui possède le plus d'affinité pour l'eau, celle-ci en dissout 600 à 700 fois son volume. Une éprouvette remplie de ce gaz se brise par l'absorption du liquide lorsqu'on la porte sur la cuve à eau. Mais aussitôt qu'il est dissout, il se décompose et il se produit de l'oxyde de bore et du fluorure de bore et d'hydrogène :

$$3\,Fl^3,Bo \;+\; 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \;=\; O^3\left\{\begin{matrix}Bo\\H^3\end{matrix}\right. \;+\; Fl^9\left\{\begin{matrix}Bo^2\\H^3\end{matrix}\right.$$

On emploie le fluorure de bore pour déssécher les gaz. Son affinité pour l'eau est telle qu'il fixe les éléments des composés organiques pour former de l'eau ; ainsi, le papier se charbonne lorsqu'on le plonge dans ce gaz.

Le fluorure de bore forme avec l'eau deux composés. Le premier $\begin{matrix}O^3\\Fl^6\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Bo^2\\H^6\end{matrix}\right.$ s'obtient en faisant passer le gaz fluorure de bore dans l'eau jusqu'à saturation complète. Il a une consistance huileuse, sa densité est de 1,58, il est très-acide, il noircit les matières organiques :

$$2\,Fl^3,Bo \;+\; 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \;=\; \begin{matrix}O^3\\Fl^6\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Bo^2\\H^6\end{matrix}\right.$$

Le second ou $Fl^9\left\{\begin{matrix}Bo^2\\H^3\end{matrix}\right.$ se produit lorsqu'on arrête le dégagement de gaz avant que l'eau n'en soit saturée ; il se précipite de l'oxyde de bore et il reste dans la liqueur du fluorure de bore et d'hydrogène (voir plus haut). Il est fortement acide, il n'attaque pas le verre ; par l'évaporation, il se décompose en fluorure d'hydrogène et oxyde de bore.

§ 1965. *Fluorure de silicium* = Fl^3,Si. — On le prépare en chauffant dans une cornue en verre un mélange de sable ou de verre pilé, d'oxyde de sulfuryle et de fluorure de calcium. Ces deux derniers réagissent d'abord pour former du fluornre d'hydrogène (§ 1960). Le fluorure d'hydrogène agit alors sur la silice pour former de l'eau et du fluorure de silicium :

$$6\,Fl,H \;+\; O^3\left\{\begin{matrix}Si\\Si\end{matrix}\right. \;=\; 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \;+\; 2\,Fl^3,Si$$

Le fluorure de silicium est un gaz incolore d'une densité de 3,57, fumant à l'air, d'une odeur suffocante. Un froid très-vif et une pression considérable le liquéfie. Il n'attaque pas le verre. La potasse le décompose au rouge en donnant du fluorure de potassium et du silicium (§ 164). Les autres métaux ne l'altèrent pas. L'ammoniaque s'y combine pour former un composé blanc.

Comme le fluorure de bore, le fluorure de silicium possède une grande

Digitized by Google

affinité pour l'eau qui en absorbe 215 fois son volume ; mais aussitôt qu'il est dissout, il se décompose en oxyde de silicium et fluorure de silicium et d'hydrogène (acide hydro-fluo-silicique des chimistes):

$$3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + 3\,Fl^3,Si = O^3\left\{\begin{matrix}Si\\H^2\end{matrix}\right. + Fl^9\left\{\begin{matrix}Si^2\\H^3\end{matrix}\right.$$

Le fluorure de silicium et d'hydrogène possède une saveur acide ; il est incristallisable, quand on veut le concentrer, il se décompose en fluorure d'hydrogène et silice. C'est un réactif précieux. Pour le préparer, on fait arriver un courant de fluorure de silicium dans un verre à pied contenant de l'eau. Comme le tube pourrait s'obstruer par la silice formée, on place au fond du verre un peu de mercure dans lequel on fait plonger l'extrémité ouverte du tube de dégagement. On filtre la liqueur à travers un linge, puis on la concentre jusqu'à ce qu'il se dégage des fumées blanches.

Cette réaction permet de préparer de la silice hydratée très-pure.

II. — DES FLUORURES POSITIFS.

§ 1966. Les fluorures positifs dérivent du type chlorure d'hydrogène, en remplaçant le radical chlore par le radical fluor, et le radical hydrogène par un radical positif.

A la température ordinaire, ils sont tous solides, cristallisables, sans éclat métallique. Le fluorure de chrômicum est gazeux.

La plupart des fluorures sont fusibles, quelques-uns sont volatils.

Aucun fluorure n'est décomposé par la chaleur.

Certains fluorures (ceux de chrôme et de manganèse) sont décomposés par l'eau en fluorure d'hydrogène et oxyfluorure.

On n'a guère étudié l'action des métaux sur les fluorures. Cependant on peut dire que l'hydrogène, par suite de sa grande affinité pour le fluor, doit décomposer un grand nombre de fluorures.

Le brôme et l'iode pourront décomposer partiellement les fluorures qui peuvent passer facilement à un degré supérieur de fluoruration.

L'oxygène et le chlore décomposent les fluorures à une température élevée, en dégageant un gaz qui doit être le fluor.

Le potassium et le sodium enlèvent le fluor aux fluorures.

Le fluorure d'argent et les fluorures alcalins sont solubles ; les fluorures alcalino-terreux sont insolubles dans l'eau.

Les acides décomposent à froid les fluorures solubles ; à chaud, les acides puissants décomposent les fluorures insolubles, en donnant un dégagement de fluorure d'hydrogène.

On prépare les fluorures par l'action du fluorure d'hydrogène sur les métaux, ou bien en faisant réagir le fluorure de mercuricum sur un métal

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES FLUORURES POSITIFS.

§ 1967. Traités par l'oxyde de sulfuryle concentré, les fluorures dégagent du fluorure d'hydrogène reconnaissable à sa propriété d'attaquer le verre. Si l'on ajoute de la silice, il se produit du fluorure de silicium qui, au contact de l'eau, donne un précipité de silice gélatineuse (§ 1963).

ÉTUDE DES PRINCIPAUX FLUORURES POSITIFS.

§ 1968. *Fluorure de potassium* = Fl,K. — On l'obtient en saturant le fluorure d'hydrogène avec de l'oxyde de carbonyle et de potassium, on évapore à sec et on calcine le résidu. Le fluorure de potassium est blanc, déliquescent, il cristallise en cubes ou en prismes rectangulaires, sa saveur est caustique. Il peut se combiner avec l'eau. Il est inaltérable par la chaleur. En présence de la chaleur il attaque le verre et la porcelaine. Il se combine avec le fluorure d'hydrogène pour former un fluorure multiple $Fl^2\begin{cases}K\\H\end{cases}$.

Il se combine aussi, avec les fluorures de bore et de silicium, pour former des fluorures multiples qui ont pour composition $Fl^4\begin{cases}Bo\\K\end{cases}$ et $Fl^9\begin{cases}Si^2\\H^3\end{cases}$. Ils sont peu solubles. On les prépare en précipitant un sel de potassium neutre par le fluorure de bore et d'hydrogène ou le fluorure de silicium et d'hydrogène :

$$O^2\begin{cases}CO\\K^2\end{cases} + 2\,Fl^4\begin{cases}Bo\\H\end{cases} = O^2\begin{cases}CO\\H^2\end{cases} + 2\,Fl^4\begin{cases}Bo\\K\end{cases}$$

$$3\,O^2\begin{cases}CO\\K^2\end{cases} + 2\,Fl^9\begin{cases}Si\\H^3\end{cases} = 3\,O^2\begin{cases}CO\\H^2\end{cases} + 2\,Fl^9\begin{cases}Si^2\\K^3\end{cases}$$

§ 1969. *Fluorure de sodium* = Fl,Na. — On l'obtient comme le précédent. Il cristallise en cubes blancs. Il se dissout dans 25 fois son poids d'eau, et il n'est pas plus soluble à chaud qu'à froid; il est insoluble dans l'alcool; sa dissolution attaque le verre à l'aide de la chaleur. Comme le précédent, il peut former des fluorures multiples avec les fluorures d'hydrogène, de bore et de silicium. Le fluorure de silicium et de sodium $Fl^9\begin{cases}Si^2\\Na^3\end{cases}$ est plus soluble que le fluorure multiple de potassium; le fluorure de bore et de sodium est très-soluble.

§ 1970. *Fluorure d'ammonium* = Fl,AzH⁴. — On le prépare en distillant, dans un vase en argent ou en platine, un mélange bien sec de 1 partie de chlorure d'ammonium et 2 1/4 de fluorure de sodium. On l'obtient encore en saturant le fluorure d'hydrogène par l'ammoniaque. Il cristallise en prismes incolores, fusibles et volatils sans décomposition. Il est soluble

Digitized by Google

dans l'eau. Le fluorure d'ammonium, même solide, attaque le verre. On peut se servir de sa dissolution au lieu du fluorure d'hydrogène, pour graver sur verre; on laisse sécher le fluorure sur le verre et quand il a produit son action, en l'enlève avec de l'eau.

La dissolution du fluorure d'ammonium perd de l'ammoniaque par l'évaporation, et elle dépose, par le refroidissement, des cristaux grenus, efflorescents qui ont pour formule $Fl^2\left\{\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right.$.

Le fluorure d'ammonium forme, avec les fluorures de bore et de silicium des fluorures multiples qui ont pour formules $Fl^4\left\{\begin{matrix}Bo\\AzH^4\end{matrix}\right.$ et $Fl^9\left\{\begin{matrix}Si^2\\3\,AzH^4\end{matrix}\right.$. Ils sont cristallisables, solubles dans l'eau.

§ 1971. *Fluorure de baryum* = Fl,Ba. — On l'obtient comme le fluorure de potassium. Il est peu soluble dans l'eau. Il forme aussi des fluorures multiples $Fl^4\left\{\begin{matrix}Bo\\Ba\end{matrix}\right.$ et $Fl^9\left\{\begin{matrix}Si^2\\Ba^3\end{matrix}\right.$. Le premier est soluble dans l'eau, le second est peu soluble.

§ 1972. *Fluorure de calcium* = Fl,Ca. — On trouve ce composé dans la nature, il constitue un minérai appelé *fluorine, spath-fluor*. Il est cristallisé en cube. Il est blanc, transparent, quand il est pur; mais il est souvent coloré en vert ou en bleu. Sa densité est 3,2. Lorsqu'il a été calciné, il devient phosphorescent. Il est fusible à une température élevée et il cristallise par refroidissement. Il est insoluble dans l'eau. Il n'est pas décomposé par la potasse et la soude; mais à chaud il est décomposé par les sels de carbonyle alcalins.

§ 1973. *Fluorure de fluopermanganyle* = Fl^2,Mn^4Fl^{12}. — On l'obtient en traitant un mélange de caméléon minéral et de fluorure de calcium par l'oxyde de sulfuryle concentré. C'est un gaz d'une couleur verdâtre.

§ 1974. *Fluorure de ferrosum* = Fl,Fe. — On l'obtient en dissolvant le fer dans le fluorure d'hydrogène et évaporant. Il est blanc, peu soluble dans l'eau. Le fluorure de ferrosum se combine avec le fluorure de potassium pour former un fluorure multiple $Fl^2\left\{\begin{matrix}Fe\\K\end{matrix}\right.$ d'une couleur verdâtre, soluble dans l'eau.

§ 1975. *Fluorure de ferricum* = Fl^3,Fe^2. — On le prépare en dissolvant l'oxyde de ferricum dans le fluorure d'hydrogène. Il forme des cristaux jaunâtres, lentement solubles dans l'eau. Quand on le verse dans du fluorure de potassium, la dissolution bouillante laisse déposer par le refroidissement des cristaux incolores d'un fluorure multiple qui a pour formule $Fl^6\left\{\begin{matrix}Fe^2\\K^3\end{matrix}\right.$. Si on verse le fluorure de potassium dans le fluorure de ferricum, le fluorure multiple a pour formule $Fl^5\left\{\begin{matrix}Fe^2\\K^2\end{matrix}\right.$. Tous deux sont peu solubles dans l'eau froide.

§ 1976. *Fluorure de fluochrômyle* = Fl^2,Cr^2Fl^4. — On le prépare en

distillant, à une douce chaleur, un mélange d'un sel de chrômyle, de spath-fluor et d'oxyde de sulfuryle, dans un vase de platine ou de plomb. C'est un gaz difficile à recueillir parcequ'il attaque les vases. Si on le reçoit dans un récipient en plomb ou en platine refroidi, il se condense en un liquide rouge, fumant à l'air.

§ 1977. *Fluorure de nickelosum* = Fl, Ni. — On l'obtient en dissolvant, jusqu'à saturation, de l'oxyde de nickelosum dans du fluorure d'hydrogène et évaporant. Ce sont des cristaux verts, très-peu solubles dans l'eau.

§ 1978. *Fluorure de zinc* = Fl, Zn. — Il est très-peu soluble dans l'eau; par l'évaporation de sa disssolution, il se dépose en cristaux blancs, transparents. Il forme, avec les fluorures alcalins, des fluorures multiples.

§ 1969. *Fluorure d'étain* = Fl,Sn. — Il est blanc, soluble dans l'eau ; à l'air il se transforme en fluorure de fluostannyle.

§ 1980. *Fluorure de plomb* = Fl, Pb. — On l'obtient en précipitant l'oxyde d'acétyle et de plomb par un chlorure alcalin. Il est amorphe, blanc, presqu'insoluble dans l'eau et le fluorure d'hydrogène, soluble dans l'oxyde de nitryle et le chlorure d'hydrogène. Il se combine par la fusion à l'oxyde de plomb, aux fluorures alcalins et au fluorure de baryum.

§ 1981. *Fluorure de cupricum* = Fl.Cu. — On l'obtient en précipitant un sel de cupricum par un fluorure alcalin. Il est blanc-verdâtre, peu soluble dans l'eau.

§ 1982. *Fluorure d'argenticum* = Fl,Ag. — On l'obtient en traitant l'oxyde d'argenticum ou le sel de carbonyle d'argenticum par le fluoruro d'hydrogène. Il est très-peu soluble dans l'eau, et sa dissolution se décompose en partie par la concentration.

E. — DES CYANURES.

§ 1983. Les cyanures dérivent du type chlorure d hydrogène, en remplaçant le radical chlore par le radical cyanogène et le radical hydrogène par un autre radical; suivant que ce dernier est négatif ou positif, on obtient :

I. — Les *cyanures négatifs*.

II. — Les *cyanures positifs*.

On connaît aussi un grand nombre de cyanures multiples.

Les cyanures correspondent aux chlorures, ils ont les mêmes propriétés et la même composition. Nous commencerons leur étude par celle du cyanure d'hydrogène.

CYANURE D'HYDROGÈNE = CAz,H = Cy,H.

§ 1984. *Synonymie. — Acide cyanhydrique, cyanide hydrique, acide prussique.*

Pour déterminer sa composition, on chauffe du potassium dans une cloche de cyanure d'hydrogène gazeux, le cyanogène est absorbé et il reste de l'hydrogène. Comme le volume du gaz a diminué de moitié, on en conclut que le cyanure d'hydrogène est composé de :

Cyanogène . . .	1 volume	ou	96,34
Hydrogène . . .	1 volume	»	3,66
Cyanure d'hydrogène	2 volumes	»	100.00

§ 1985. *Préparation* — On le prépare en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène sur du cyanure de mercuricum :

$$2\,Cy.Hg \;+\; S\begin{Bmatrix}H\\H\end{Bmatrix} \;=\; S\begin{Bmatrix}Hg\\Hg\end{Bmatrix} \;+\; 2\,Cy.H.$$

On place le cyanure dans un tube de verre horizontal et l'on fait arriver sur ce corps du sulfure d'hydrogène désséché (fig. 39). A l'extrémité du tube on met des fragments de chlorure de calcium pour retenir le peu d'eau que les matières réagissantes pourraient contenir. On chauffe légèrement le tube dans toute sa longueur. Les vapeurs de cyanure d'hydrogène sont condensées dans un tube en U plongé dans de la glace.

Lorsqu'on veut préparer une dissolution concentrée de cyanure d'hydrogène dans l'eau, on opère comme suit :

On distille, dans un ballon en verre, un mélange de 15 parties de cyanure de ferrosum et de potassium, 9 d'oxyde de sulfuryle concentré et 9 d'eau. On chauffe légèrement et l'on refroidit les vapeurs au moyen du réfrigérent de Liebig (fig. 40) Les vapeurs condensées se rendent dans un récipient.

§ 1986. *Propriétés.* — Le cyanure d'hydrogène est un liquide incolore, d'une densité de 0,6967 à 18°, qui se solidifie à un froid de — 15°. Comme ce corps possède une grande tension de vapeurs, il s'ensuit que si l'on abannonne quelques gouttes de cyanure d'hydrogène à l'extrémité d'un tube, le froid produit par la volatilisation d'une partie du liquide suffit pour solidifier l'autre partie. Le cyanure d'hydrogène solide se présente sous la forme d'une masse fibreuse.

Le cyanure d'hydrogène bout à 26°,5, la densité de sa vapeur est 0,943. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa dissolution possède une odeur étourdissante rappelant celle des amandes amères, une saveur amère. C'est un des plus violents poisons que l'on connaisse, sa vapeur produit des maux de tête et des nausées. Son meilleur antidote est, paraît-il, l'ammoniaque

Le cyanure d'hydrogène ne peut se conserver que dans des tubes fermés à la lampe, et encore se décompose-t-il au bout de quelque temps en une

Digitized by Google

masse brune d'une composition inconnue. Sa dissolution ne peut non plus se conserver longtemps.

Le cyanure d'hydrogène s'enflamme facilement et brûle avec une flamme faible.

A la lumière solaire, le chlore le transforme en chlorure de cyanogène :

$$\mathrm{Cl,Cl} + \mathrm{Cy,H} = \mathrm{Cl,H} + \mathrm{Cl,Cy}.$$

Sous l'influence de l'eau, le chlorure d'hydrogène le transforme en acide formique et chlorure d'ammonium :

$$\mathrm{CAz,H} + \frac{\mathrm{Cl,H}}{2\mathrm{O}\begin{cases}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{cases}} = \mathrm{Cl,AzH^4} + \mathrm{O}\begin{cases}\mathrm{CHO}\\ \mathrm{H}\end{cases}$$

Le brôme et l'iode le décomposent également.

Le fer le décompose en azote, hydrogène et carbone. Le potassium s'enflamme quand on le chauffe dans sa vapeur, il se produit du cyanure de potassium et un dégagement d'hydrogène.

L'oxyde de nitryle et d'argenticum produit, dans sa dissolution, un précipité blanc, caillebotté, semblable au chlorure d'argenticum, mais qui s'en distingue en ce qu'il disparaît lorsqu'on chauffe avec de l'oxyde de nitryle.

Les acides concentrés le transforment en acide formique et sel d'ammonium.

Le cyanure d'hydrogène se combine avec plusieurs chlorures pour former des composés cristallisables. Exemples :

$$\begin{matrix}\mathrm{Cl^3}\\ \mathrm{Cy^3}\end{matrix}\begin{cases}\mathrm{SbCl^2}\\ \mathrm{H^3}\end{cases} - \begin{matrix}\mathrm{Cl^2}\\ \mathrm{Cy^2}\end{matrix}\begin{cases}\mathrm{Ti^2Cl^2}\\ \mathrm{H^2}\end{cases} - \begin{matrix}\mathrm{Cl^3}\\ \mathrm{Cy^2}\end{matrix}\begin{cases}\mathrm{Fe^2}\\ \mathrm{H^2}.\end{cases}$$

I. — DES CYANURES NÉGATIFS.

§ 1987. Ils sont peu connus.

II — DES CYANURES POSITIFS.

§ 1988. Ils correspondent aux chlorures positifs. Ils s'obtiennent directement ou par double décomposition. Les cyanures sont presque tous solubles dans l'eau, mais au bout de quelque temps l'eau les décompose en cyanure d'hydrogène et oxyde positif. Ils sont en général très-solubles dans l'alcool. Ils résistent à une température élevée. Les acides ne les attaquent que s'ils sont concentrés et avec l'aide de la chaleur. Ils se transforment facilement en cyanures multiples ; ils dissolvent un grand nombre de corps insolubles dans l'eau, tel que le chlorure d'argenticum. Les cyanures sont tous très-vénéneux.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX CYANURES POSITIFS.

§ 1989. *Cyanure de potassium* = Cy,K. — On l'obtient par l'action d'une température élevée sur le cyanure de ferrosum et de potassium.

Il se forme encore par l'action de l'air, à une température élevée, sur un mélange d'oxyde de potassium ou d'oxyde de carbonyle et de potassium et de charbon.

Enfin, on l'obtient pur, en faisant passer un courant de cyanure d'hydrogène dans une solution alcoolique de potasse.

Il cristallise en cubes comme le chlorure avec lequel il est isomorphe. Il est blanc, c'est un poison très-violent. Il répand à l'air une légère odeur de cyanure d'hydrogène provenant de sa décomposition lente par l'humidité et l'anhydride de carbonyle. Il est très-soluble dans l'eau, presqu'insoluble dans l'alcool absolu, très-soluble dans l'alcool à 78°. Sa dissolution se décompose peu à peu à l'air, il se forme de l'oxyde de carbonyle et de potassium, et il se dégage du cyanure d'hydrogène. Si on la fait bouillir, il se produit de l'ammoniaque et de l'acide formique (Pelouze).

Le cyanure de potassium est fusible au rouge sans décomposition ; mais au rouge blanc soutenu, il se décompose, il se dégage de l'azote et de l'hydrogène et il reste de l'oxyde de potassium.

Les corps oxydants le transforment en oxyde de cyanogène et de potassium $O\left\{\begin{matrix}Cy\\K.\end{matrix}\right.$

C'est un réductif puissant, par voie sèche il réduit un grand nombre d'oxydes positifs.

Sa dissoluition dissout la plupart des oxydes et cyanures métalliques, ainsi que les composés d'argent insolubles (chlorure,brômure, iodure et cyanure).

§ 1990. *Cyanure de sodium* = Cy,Na. — Il ressemble au cyanure de potassium. Il cristallise difficilement, il est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

§ 1991. *Cyanure d'ammonium* = Cy,AzH^4. — On le prépare :

1°. — Par l'action du cyanure d'hydrogène sur l'ammoniaque.

2°. — En distillant un mélange à poids égaux de cyanure de potassium et de chlorure d'ammonium.

3°. — En distillant un mélange de 3 p de chlorure d'ammonium, 2 p. de cyanure de ferrosum et de potassium et 10 p. d'eau.

4°. — En faisant passer un courant d'ammoniaque sur du charbon chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, il se dégage de l'azote et de l'hydrogène, le cyanure d'ammonium va se condenser dans un récipient refroidi.

Le cyanure d'ammonium cristallise en cube ; il est blanc, très-soluble dans l'eau, volatil. Il possède une odeur de cyanure d'hydrogène et d'ammoniaque ; c'est un poison violent.

Digitized by Google

§ 1992. *Cyanure de ferrosum* = Cy.Fe. — On le prépare :

1°. — En faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène dans de l'eau tenant en suspension du bleu de Prusse récemment précipité.

2°. — En précipitant, à l'abri de l'air, un sel de ferrosum par le cyanure de ferrosum et de potassium.

Le cyanure de ferrosum est jaune, mais il bleuit promptement à l'air, il est insoluble dans l'eau.

§ 1993. *Cyanure de ferricum* = Cy^3,Fe^2. — Il est peu connu, il est brun-jaunâtre, soluble dans l'eau.

§ 1994. *Cyanure de ferrosum et de ferricum* = $Cy^4\begin{cases}Fe\\Fe^2\end{cases}$. — Il correspond à l'oxyde de fer magnétique. On l'obtient en faisant passer un courant de chlore en excès dans une disssolution de cyanure de ferrosum et de potassium. On fait bouillir, il se dégage du chlore, le cyanure de fer magnétique se précipite en une poudre d'un vert sale. On le lave au chlorure d'hydrogène bouillant pour enlever le bleu de Prusse et l'oxyde de fer ; puis on le lave à l'eau pure et on le dessèche dans le vide.

Le cyanure de fer magnétique est vert, inodore, insipide, insoluble dans l'eau. Lorsqu'on le chauffe à 180°, il se dégage du cyanogène mélangé d'un peu de cyanure d'hydrogène et de vapeur d'eau, et il reste du bleu de Prusse. A la lumière, il bleuit et perd du cyanogène.

Avec les alcalis, il donne de l'oxyde de fer magnétique et un mélange de cyanure de ferrosum et de potassium et de cyanure de ferricum et de potassium.

§ 1995. *Bleu de Prusse* = $2\ Cy^9\begin{cases}Fe^3\\2\ Fe^2\end{cases} + 9\ O\begin{cases}H\\H\end{cases}$. — On le prépare en faisant un mélange de 10 parties de cyanure de ferrosum et de potassium, 11 p. d'oxyde de sulfuryle et de ferricum, 11/2 p. de chlorure de calcium dissout dans 100 p. d'eau et 5 p. de chlorure d'hydrogène étendu de 100 p. d'eau. On obtient ainsi la matière colorante des teinturiers. La réaction a lieu entre le cyanure et le sel de ferricum :

$$O^6\begin{cases}(SO^2)^3\\2\,Fe^2\end{cases} + 3\,Cy^3\begin{cases}Fe\\K^2\end{cases} = 3O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases} + Cy^9\begin{cases}Fe^3\\2\ Fe^2\end{cases}$$

On obtient un précipité de bleu de Prusse en versant le cyanure de ferrosum et de potassium dans un sel de ferricum.

A 200°, le bleu de Prusse perd son eau, il se décompose et on obtient un cyanure, du cyanogène et de l'oxyde de carbonyle et d'ammonium.

Quand il est bien sec, il brûle à l'air.

L'oxyde de nitryle le décompose en donnant un composé de fer. L'oxyde de sulfuryle le transforme en une masse blanche gélatineuse qui, sous l'influence de l'eau et à l'air, redevient bleu de Prusse. Le fer, le zinc, les alcalis et le sulfure d'hydrogène le décomposent. L'oxyde de mercuricum le transforme en cyanure de mercuricum et oxyde de ferrosum. Le bleu de

Digitized by Google

Prusse est soluble dans l'oxyde d'oxalyle en produisant l'encre bleue. Il n'est pas vénéneux.

§ 1996. *Cyanure de ferrosum et de potassium* $= Cy^3 \begin{cases} Fe \\ K^2 \end{cases}$. — On le nomme vulgairememt *prussiate de potasse.* — On le prépare en grand, en combinant directement le carbone et l'azote en présence de l'oxyde de carbonyle et de potassium. On chauffe, à une température élevée dans des carnaux en briques, du charbon de bois imprégné d'une dissolution d'oxyde de carbonyle et de potassium, au milieu d'un courant d'air chaud privé de son oxygène par son passage dans un tube incandescent rempli de coke. On ajoute constamment du charbon potassé pour maintenir les carnaux pleins. On les maintient à l'action de l'azote pendant 10 heures environ. On chauffe ensuite le charbon alcalin dans une chaudière en fer avec de l'eau et du fer spathique (§ 1061) pulvérisé. On fait alors cristalliser par évaporation.

Le cyanure de ferrosum et de potassium se présente en beaux cristaux jaunes, sa poussière est blanche; ils contiennent 12,8 pour 100 d'eau qu'ils perdent à une douce chaleur. 100 parties d'eau en dissolvent 25 parties à la température ordinaire et 50 parties à l'ébullition. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose, il perd de l'azote; le résidu repris par l'eau donne une dissolution de cyanure de potassium et un résidu de fer carburé. Ce composé est très-stable, il n'est pas décomposé par les alcalis.

Le cyanure de ferrosum et de potassium produit, dans la solution des sels oxygénés, des précipités de couleurs très-variées et qui sont des cyanures multiples de ferrosum et du radical positif du sel, lequel est remplacé par le potassium, dont nous donnerons plus loin les propriétés et la composition.

Nous avons vu la couleur de ces précipités dans l'étude des caractères distinctifs des différents sels oxygénés (§ 893 et suivants).

Le cyanure de ferrosum et de plomb a pour formule $Cy^3 \begin{cases} Fe \\ Pb^2 \end{cases}$; si l'on traite ce précipité par le sulfure d'hydrogène, il se forme du sulfure de plomb et l'hydrogène va remplacer le plomb pour former un cyanure multiple de ferrosum et d'hydrogène $Cy^3 \begin{cases} Fe \\ H^2 \end{cases}$ soluble et qui, par l'évaporation à l'abri de l'air, cristallise; il est blanc.

§ 1997. *Cyanure de ferricum et de potassium* $= Cy^6 \begin{cases} Fe^2 \\ K^3 \end{cases}$. — On l'obtient en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de cyanure de ferrosum et de potassium jusqu'à saturation, c'est-à-dire jusqu'à ce que la liqueur cesse de précipiter les sels de ferricum. La liqueur donne par l'évaporation des cristaux d'un beau rouge qui, en masse, sont verdâtres. On donne à ce composé le nom de prussiate rouge de potasse. Il faut 38 parties d'eau pour en dissoudre 1 partie, sa dissolution est verte. Il produit, dans les sels de ferrosum, un précipité de bleu de Prusse; il ne

Digitized by Google

précipite pas les sels de ferricum, il les colore en vert. Il donne, dans les sels de plomb, un précipité $Cy^6\left\{\begin{matrix}Fe^2\\Pb^3\end{matrix}\right.$ qui, traité par l'oxyde de sulfuryle, produit de l'oxyde de sulfuryle et de plomb et une liqueur rouge. Cette dernière dépose, par l'évaporation, des cristaux d'un jaune-brunâtre de cyanure de ferricum et d'hydrogène $Cy^6\left\{\begin{matrix}Fe^2\\H^3\end{matrix}\right.$.

§ 1998. *Cyanure de ferrosum et d'ammonium* $= Cy^3\left\{\begin{matrix}Fe\\2\,AzH^4\end{matrix}\right.$. — Il est très-peu stable, il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Sa dissolution, évaporée à l'air, dégage du cyanure d'ammonium et il se dépose du cyanure de ferrosum qui se change en bleu de Prusse.

§ 1999. *Cyanure de ferrosum et de baryum* $= Cy^3\left\{\begin{matrix}Fe\\Ba^2\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$. — Il cristallise en prismes rectangulaires, efflorescents. Il est soluble dans l'eau. Il se combine au cyanure de ferrosum et de potassium pour former un composé qui a pour formule $Cy^6\left\{\begin{matrix}Fe^2\\Ba^2\\K^2\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$.

§ 2000. *Cyanure de ferrosum et de calcium* $= Cy^3\left\{\begin{matrix}Fe\\Ca^2\end{matrix}\right. + 6\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$.— Il cristallise en prismes volumineux, jaunes, efflorescents, très-solubles dans l'eau. Il se combine aussi au cyanure de ferrosum et de potassium pour former un composé représenté par $Cy^6\left\{\begin{matrix}Fe^2\\Ca^2\\K^2\end{matrix}\right.$

§ 2001. *Cyanure de ferrosum et de magnésium* $= Cy^3\left\{\begin{matrix}Fe\\Mg^2\end{matrix}\right. + 6\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$.— Il cristallise en aiguilles jaunes, déliquescentes.

§ 2002. *Cyanure de zinc* $= Cy,Zn$. — On l'obtient en précipitant l'oxyde de sulfuryle et de zinc par le cyanure d'ammonium. Il est blanc, insoluble dans l'eau; par la calcination, il donne un résidu noir de carbure de zinc. Le cyanure de zinc se combine aux cyanures alcalins et alcalino-terreux pour former des cyanures multiples. Le précipité blanc formé par le cyanure de ferrosum et de potassium dans les sels de zinc a pour formule $Cy^3\left\{\begin{matrix}Fe\\Zn^2\end{matrix}\right.$

§ 2003. *Cyanure de plomb* $= Cy,Pb$. — Il est blanc, insoluble dans l'eau. On l'obtient en précipitant un sel de plomb par un cyanure alcalin. Les sels de plomb sont précipités par le cyanure de ferrosum et de potassium, le précipité est blanc et a pour formule $Cy^3\left\{\begin{matrix}Fe\\Pb^2\end{matrix}\right.$.

§ 2004. *Cyanure de cuprosum* $= Cy,Cu^2$. — On l'obtient en traitant l'oxyde de cuprosum par le cyanure d'hydrogène. Il est blanc; il forme avec le cyanure de potassium un cyanure multiple.

Digitized by Google

§ 2005. *Cyanure de cupricum* = Cy,Cu. — On l'obtient en traitant l'oxyde de cupricum ou bien le sel de carbonyle par le cyanure d'hydrogène. Il est jaune, insoluble dans l'eau.

Les sels de cupricum sont précipités en brun par le cyanure de ferrosum et de potassium; le précipité est du cyanure de ferrosum et de cupricum $Cy^3\left\{\begin{matrix}Fe\\Cu^2\end{matrix}\right.$. Ce précipité se produit même lorsqu'il n'y a que 1/1000 de cuivre dans la liqueur.

§ 2006. *Cyanure de mercuricum* = Cy,Hg. — On l'obtient en faisant bouillir avec de l'eau un mélange de bleu de Prusse et d'oxyde de mercuricum. On filtre, on évapore et on fait cristalliser. Il est blanc, très-dense, inodore. Il cristallise en prismes rectangulaires tantôt opaques et tantôt transparents. Une légère chaleur le décompose en cyanogène et mercure. Il est très-soluble dans l'eau, surtout dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool. C'est un poison violent.

Le mercure possède une telle affinité pour le cyanogène, que l'oxyde de mercuricum décompose tous les cyanures, même le cyanure de potassium, pour former du cyanure de mercuricum et un oxyde positif.

L'oxyde de nitryle dissout le cyanure de mercuricum sans altération; l'oxyde de sulfuryle le transforme en une masse blanche et transparente.

La potasse bouillante dissout le cyanure de mercuricum sans décomposition. Il est décomposé par le chlorure d'hydrogène, l'iodure d'hydrogène et le sulfure d'hydrogène.

Une dissolution bouillante de cyanure de mercuricum peut dissoudre l'oxyde de mercuricum pour former des oxy-cyanures $\begin{matrix}O\\Cy^2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Hg^2\\Hg^2\end{matrix}\right.$ et $\begin{matrix}O^3\\Cy^2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Hg^6\\Hg^2\end{matrix}\right.$

Le cyanure de mercuricum se dissout dans les cyanures alcalins pour former des cyanures multiples cristallisables.

§ 2007. *Cyanure d'argenticum* = Cy,Ag. — On le prépare en précipitant l'oxyde de nitryle et d'argenticum par le chlorure d'hydrogène. Il est blanc, insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans l'oxyde de nitryle et l'oxyde de sulfuryle concentré. Il est décomposé par le chlorure d'hydrogène et le sulfure d'hydrogène. Il est soluble dans l'ammoniaque.

Le cyanure d'argenticum se dissout dans les cyanures alcalins pour former des cyanures multiples non précipités par les chlorures et les alcalis. Ces cyanures multiples et surtout celui de potassium $Cy^2\left\{\begin{matrix}Ag\\K\end{matrix}\right.$ servent de base à l'argenture galvanique.

§ 2008. *Cyanure d'aurosum* = Cy, Au — On l'obtient en dissolvant à chaud dans le cyanure de potassium, l'or fulminant préparé en précipitant le chlorure d'or par l'ammoniaque. Par le refroidissement il se dépose des cristaux de cyanure d'aurosum et de potassium $Cy^2\left\{\begin{matrix}Au\\K.\end{matrix}\right.$ On les traite par le chlorure d'hydrogène qui les dissout et on évapore à sec au bain-marie, il se dégage du cyanure d'hydrogène. Le résidu, repris par l'eau, est du

Digitized by Google

cyanure d'aurosum en poudre jaune, insoluble ; on le lave et on le dessèche à l'abri de la lumière. Il est insipide. La chaleur le décompose en cyanogène et or. Il n'est pas attaqué par les acides les plus forts ; les alcalis l'attaquent difficilement et le dédoublent en or et cyanures multiples $Cy^2\left\{\begin{matrix}Au\\M.\end{matrix}\right.$

§ 2009. *Cyanure d'or* $= Cy^3,Au + 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H.\end{matrix}\right.$ On le prépare par deux procédés :

1°. On traite par le chlorure d'hydrogène, un léger excès de cyanure multiple d'or et d'argenticum $Cy^4\left\{\begin{matrix}Au\\Ag.\end{matrix}\right.$ On évapore la dissolution dans le vide, on reprend par l'eau et on filtre. On concentre à une douce chaleur et le cyanure d'or se précipite en cristaux incolores.

2°. On décompose par le fluorure de silicium et d'hydrogène le cyanure multiple d'or et de potassium $Cy^4\left\{\begin{matrix}Au\\K.\end{matrix}\right.$ (On prépare ce dernier en versant peu à peu 10 parties de chlorure d'or bien neutre dans une dissolution concentrée et chaude de 13 parties de cyanure de potassium. Les liqueurs se décolorent et par refroidissement il se dépose des cristaux de cyanure d'or et de potassium qu'on purifie par une seconde cristallisation).

Le cyanure d'or est incolore, efflorescent, très-soluble dans l'eau. Il se combine aux cyanures alcalins, au cyanure d'ammonium et au cyanure d'argent pour former des cyanures multiples $Cy^4\left\{\begin{matrix}Au\\K\end{matrix}\right. - Cy^4\left\{\begin{matrix}Au\\AzH^4\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$ $- Cy^4\left\{\begin{matrix}Au\\Ag.\end{matrix}\right.$

§ 2010. Les cyanures de platine sont encore peu connus.

§ 2011. *Cyanure de palladiosum* $= Cy,Pd$. — On l'obtient en précipitant le chlorure par le cyanure de mercuricum ; la présence d'un acide empêche cette précipitation. Il est blanc, décomposé par la chaleur en cyanogène et palladium. Il forme avec le cyanure de potassium et le cyanure d'ammonium des cyanures multiples solubles, cristallisables.

DES SULFOCYANURES.

§ 2012. Ces composés sont des sulfures multiples de cyanogène et du métal. Ils dérivent du sulfure de cyanogène $S\left\{\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right.$; on remplaçant le radical hydrogène par un radical positif.

On prépare les sulfures de cyanogène et les métaux alcalins, en chauffant un cyanure avec du soufre ; on reprend par l'eau bouillante et il cristallise par le refroidissement :

$$2\,Cy,K + S,S = 2S\left\{\begin{matrix}Cy\\K.\end{matrix}\right.$$

Digitized by Google

Les autres sont insolubles et s'obtiennent par double décomposition.

On retire le sulfure de cyanogène $S\left\{\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right.$ du sulfure de cyanogène et de mercuricum, en traitant ce dernier par le sulfure d'hydrogène.

Ce composé est très-instable, il se décompose facilement en cyanure d'hydrogène et un autre composé de cyanogène renfermant plus de soufre.

Lorsqu'il est humide, le résultat de la décomposition est de l'anhydride de carbonyle, et du sulfure d'ammonium :

$$S\left\{\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right. + 2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O,CO + S\left\{\begin{matrix}AzH^4\\H.\end{matrix}\right.$$

Le sulfure d'hydrogène le transforme en anhydrosulfure de sulfocarbonyle et ammoniaque :

$$S\left\{\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = S,CS + Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Le sulfure de cyanogène ainsi que le sulfure de cyanogène et des métaux alcalins précipitent un grand nombre de sels oxygénés. Leur caractère le plus important est celui de colorer en rouge de sang les dissolutions des sels de ferricum; la moindre trace de fer dans une liqueur est caractérisée par cette réaction. Le résultat de ces doubles décompositions est la formation d'un sulfure de cyanogène et du radical positif du sel.

IV. — DES DÉRIVÉS DU TYPE AMMONIAQUE $= Az\left\{\begin{matrix}H\\H.\\H\end{matrix}\right.$

§ 2013. On fait dériver du type ammoniaque ou azoture d'hydrogène, quatre genres de composés que nous avons appelés : *azotures*, *phosphures*, *arséniures*, *antimoniures*.

Comme nous l'avons fait pour les autres types, nous commencerons l'étude des dérivés du type ammoniaque par celle du type lui-même, c'est-à-dire par l'azoture d'hydrogène.

Digitized by Google

AZOTURE D'HYDROGÈNE OU AMMONIAQUE = $Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$

§ 2014. Nous avons parlé de ce composé dans l'étude des oxydes positifs de la série potassique (§ 539). C'est l'ammoniaque gazeux anhydre.

A. — DES AZOTURES.

§ 2015. Les azotures dérivent du type azoture d'hydrogène en remplaçant en tout ou en partie le radical hydrogène par un autre radical ; suivant que ce dernier est négatif ou positif, on obtient :

I. — Les *azotures négatifs*.

II. — Les *azotures positifs*.

En chimie inorganique, on ne connaît que des azotures positifs et encore sont-ils peu nombreux.

I. — DES AZOTURES NÉGATIFS.

§ 1016. Ils dérivent du type azoture d'hydrogène en remplaçant le radical hydrogène par un radical négatif. Tous les azotures négatifs appartiennent à la chimie organique, on ne connaît, en chimie minérale, que les combinaisons du chlore et de l'iode avec l'azote, et encore serait-il plus rationnel de les considérer comme un chlorure et un iodure d'azote que comme de l'azoture de chlore et d'iode. On connaît aussi une combinaison du phosphore avec l'azote.

§ 2017. *Azoture de chlore* = $Az\begin{cases}Cl\\Cl.\\Cl\end{cases}$ — Pour le préparer, on place une dissolution aqueuse de chlorure de sodium dans un entonnoir A (fig. 41) dont l'extrémité, fermée par un bouchon *a*, plonge dans du mercure contenu dans une capsule. On verse par dessus, avec précaution pour ne pas l'y mélanger, une dissolution alcoolique de chlorure d'ammonium qui surnage en vertu de sa moindre densité, et on y fait arriver un courant de chlore. La liqueur se colore en jaune, et bientôt il se forme des gouttes oléagineuses d'azoture de chlore qui tombent au fond de l'entonnoir dans la dissolution de sel marin qui empêche toute explosion. Quand on en a suffisamment, on enlève le bouchon *a* pour le recevoir dans des petits flacons. (Pour les réactions, voir § 141).

L'azoture de chlore est un liquide oléagineux jaune, d'une densité de 1,623. Il possède une odeur piquante. On peut le distiller à 71°, il bout à 93°, mais entre 96° et 100° il se décompose avec détonation et dégagement de lumière. D'autres substances, comme le phosphore, les huiles, le font détoner, il suffit pour cela d'y plonger une baguette trempée dans l'huile.

Digitized by Google

§ 2018. *Azoture d'iode* $= Az\begin{cases}Io\\ Io\\ Io\end{cases}$. — C'est un corps solide, d'un gris noir, il est très-détonant. Tant qu'il est humide il ne détone pas, mais lorsqu'il est désséché il suffit de le toucher pour qu'il fasse explosion. Pour le préparer, il suffit de triturer de l'iode avec une dissolution d'ammoniaque ; on jette la poudre noire obtenue sur un filtre, on la lave avec de l'eau ammoniacalisée et on la laisse sécher. D'après M. Bineau, ce composé renferme de l'hydrogène et sa formule serait $Az\begin{cases}Io\\ Io,\\ H\end{cases}$

$$2\,Io,Io \;+\; Az\begin{cases}H\\ H\\ H\end{cases} \;=\; 2\,Io,H \;+\; Az\begin{cases}Io\\ Io\\ H\end{cases}$$

§ 2019. *Azoture de phosphore* $= Az^2\begin{cases}Ph\\ H^3\end{cases}$. — C'est un corps solide, blanc, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il est fixe, il peut supporter la chaleur rouge sans se décomposer, ni se fondre, ni se volatiliser. Pour le préparer, on fait passer un courant d'ammoniaque dans du chlorure de phosphoricum. On traite par l'eau, on chauffe le produit; il se dégage du chlorure d'ammonium et il reste un résidu blanc qui est l'azoture de phosphore :

$$Cl^5,Ph \;+\; 5\,O\begin{cases}AzH^4\\ AzH^4\end{cases} \;=\; 5\,Cl,AzH^4 \;+\; O^5\begin{cases}Ph\\ 3\,AzH^4\end{cases}$$

II. — DES AZOTURES POSITIFS.

§ 2020. Les azotures positifs dérivent du type azoture d'hydrogène, en remplaçant l'hydrogène par un radical positif. Suivant que cette substitution porte sur 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène, on obtient les dérivés ***primaires***, ***secondaires*** ou ***tertiaires***.

Ils sont monatomiques, biatomiques ou triatomiques... suivant qu'ils dérivent de 1, 2, 3... molécules d'azoture d'hydrogène. Leurs formules générales sont :

Azoture tertiaire monatomique $= Az\begin{cases}M\\ M.\\ M\end{cases}$

Azoture tertiaire biatomique $= Az^2\begin{cases}M\\ M.\\ M\end{cases}$

Azoture tertiaire triatomique $= Az^3\begin{cases}M^2\\ M^2\\ M^2\end{cases}$

Digitized by Google

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES AZOTURES POSITIFS.

§ 2021. Les azotures positifs sont tous décomposés par la chaleur souvent avec explosion, quelquefois un choc ou un frottement suffit pour opérer cette décomposition.

Les acides les décomposent et on obtient un sel oxygéné et un sel d'ammonium :

$$2\,Az\begin{cases}M\\M\\M\end{cases} + 4\,O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = 3\,O^2\begin{cases}SO^2\\M^2\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\2\,AzH^4\end{cases}$$

§ 2022. *Préparation.* — On prépare les azotures en décomposant les oxydes positifs par le gaz ammoniaque sec, à une température modérée :

$$3\,O\begin{cases}M\\M\end{cases} + 2\,Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} = 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2\,Az\begin{cases}M\\M\\M\end{cases}$$

$$3\,O^3\begin{cases}M^2\\M^2\end{cases} + 6\,Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} = 9\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2\,Az^3\begin{cases}M^2\\M^2\\M^2\end{cases}$$

ÉTUDE DES PRINCIPAUX AZOTURES POSITIFS.

§ 2023. *Azoture de potassium* $= Az\begin{cases}K\\K\\K\end{cases}$. — On l'obtient on faisant passer un courant d'ammoniaquo sec sur du potassium chauffé au rouge. On obtient d'abord l'azoture primaire $Az\begin{cases}K\\H\\H\end{cases}$. Ce dernier se décompose à uno température plus élevée, il dégage do l'ammoniaque et il reste de l'azoture tertiaire :

$$3\,Az\begin{cases}K\\H\\H\end{cases} + 3\,Az\begin{cases}K\\H\\H\end{cases} = 4\,Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} + 2\,Az\begin{cases}K\\K\\K\end{cases}$$

En présenco do l'eau, il se décomposo on potasse et ammoniaque :

$$Az\begin{cases}K\\K\\K\end{cases} + 4\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} = 3\,O\begin{cases}K\\H\end{cases} + O\begin{cases}AzH^4\\H\end{cases}$$

§ 2024. *Azoture de ferrosum.* — On l'obtient en soumettant le fer au rouge sombre dans un tube de porcelaine à l'action du gaz ammoniaque pendant plusieurs heures. Le fer devient blanc, cassant, peu altérable à l'air, il augmente de 12/100 de son poids. La composition de ce composé n'a pas encore été déterminée. Il se dissout dans les acides faibles en donnant des sels d'ammonium, de l'hydrogène ot de l'azote. A la chaleur blanche il se décompose en dégageant do l'azote. Cet azoture prend encore naissance quand on soumet l'oxyde de fer à l'action de l'ammoniaque.

Digitized by Google

§ 2025. *Azoture de chrômicum* $= Az^2\begin{cases}Cr^2\\H^3\\H^3\end{cases}$ (Schrœtter). — On l'obtient en faisant passer un courant d'ammoniaque sec sur du chlorure de chrômicum chauffé. C'est une poudre brune, insoluble, qui s'enflamme lorsqu'on la chauffe à l'air, en donnant de l'anhydride de chrômicum et de l'azote.

§ 2026. *Azoture de zinc* $= Az\begin{cases}Zn\\H\\H\end{cases}$. — Il se forme en faisant réagir le gaz ammoniaque sec sur le zinc éthyle :

$$Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} + C^2H^5,Zn = H\,C^2H^5 + Az\begin{cases}Zn\\H\\H\end{cases}$$

Lorsqu'on le chauffe, il dégage de l'ammoniaque et se transforme en azoture tertiaire $Az\begin{cases}Zn\\Zn\\Zn\end{cases}$.

§ 2027. *Azoture de cuprosum* $= Az\begin{cases}Cu^2\\Cu^2\\Cu^2\end{cases}$. — On l'obtient en faisant passer un courant d'ammoniaque sec sur de l'oxyde de cupricum chauffé à 265°; il se dégage de l'eau et de l'azote:

$$4\,Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} + 6\,O\begin{cases}Cu\\Cu\end{cases} = 2\,Az\begin{cases}Cu^2\\Cu^2\\Cu^2\end{cases} + \frac{6\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}}{Az,Az}$$

Il contient toujours de l'oxyde de cupricum dont on le débarasse en le faisant bouillir avec de l'ammoniaque. L'azoture de cuprosum est une poudre d'un vert-brunâtre; il se décompose avec une petite explosion à la chaleur rouge, et il se produit de l'oxyde de cuprosum et du cuivre. Il est attaqué par le chlorure d'hydrogène en formant du chlorure de cuprosum et du chlorure d'ammonium.

§ 2028. *Azoture de mercuricum* $= Az\begin{cases}Hg\\Hg\\Hg\end{cases}$. — On l'obtient en faisant passer un courant d'ammoniaque sec sur de l'oxyde de mercuricum préparé par précipitation et placé dans un tube à boule, jusqu'à ce que l'oxyde cesse d'en absorber. On plonge ensuite la boule dans un bain d'huile chauffé à 120°, en continuant à faire arriver le courant d'ammoniaque mais plus rapidement, et tant qu'il se produit de l'eau. On laisse refroidir, puis on traite la matière par l'oxyde de nitryle bien exempt d'oxyde de binitryle, pour dissoudre l'oxyde de mercuricum non décomposé, puis on la lave et on la dessèche.

L'azoture de mercuricum est une poudre brune, qui détone à 100° ou sous le choc du marteau. L'oxyde de sulfuryle concentré le fait détoner ; l'oxyde de sulfuryle étendu le dissout en donnant un mélange de sel de

mercurosum, de sel de mercuricum et de sel d'ammonium. L'oxyde de nitryle et le chlorure d'hydrogène le décomposent en produisant un sel double d'ammonium et de mercuricum.

B. — DES PHOSPHURES.

§ 2029. Les phosphures dérivent du type azoture d'hydrogène en remplaçant le radical azote par le radical phosphore, et le radical hydrogène par un autre radical. Suivant que ce dernier est négatif ou positif, on obtient :

1°. Les *phosphures négatifs*.

2°. Les *phosphures positifs*.

Nous commencerons l'étude des phosphures par celle du phosphure d'hydrogène.

$$\text{PHOSPHURE D'HYDROGÈNE} = Ph\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

§ 2030. Pour analyser ce gaz, on en fait passer un volume déterminé successivement dans deux tubes chauffés au rouge. Le premier contient de la tournure de cuivre qui retient le phosphore ; le second renferme de l'oxyde de cuprieum où l'hydrogène se transforme en eau que l'on retient dans un tube en U renfermant de la pierre ponce humectée d'oxyde de sulfuryle, l'augmentation de poids de ce tube donne celui de l'eau et par suite celui de l'hydrogene. L'augmentation de poids du premier tube indique le poids du phosphore. Le phosphure d'hydrogene renferme :

Phosphore . . .	91,53 ou 1/4	volume de vapeurs de phosphore.
Hydrogène. . .	8,47 1 1/2	volume d'hydrogene.
	100,00 1	volume de phosphure d'hydrogène.

§ 2031. *Propriétés.* — Le phosphure d'hydrogène est un gaz incolore, d'une odeur d'ail fétide, sa densité est de 1,185 L'eau n'en dissout que 1/8 de son volume, mais il est plus soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles esssentielles.

Il est très-combustible et il dépose, en brûlant, du phosphore rouge. Un mélange de phosphure d'hydrogene et d'oxygene detone à l'approche d'un corps enflammé en donnant de l'eau et de l'oxyde de phosphoryle. Le chlore le décompose avec dégagement de chaleur et de lumiere en chlorure d'hydrogene et chlorure de phosphoricum:

$$3\,Cl,Cl \;+\; Ph\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} \;=\; Cl^3,Ph \;+\; 3\,Cl,H.$$

Le soufre le décompose également en sulfure d'hydrogène et sulfure de phosphore. Le phosphure d'hydrogène pur n'est pas spontanément inflam-

mable à l'air, il n'acquiert cette propriété que s'il n'est mélangé avec une certaine quantité de phosphure d'hydrogène liquide en vapeur. D'après Graham la présence d'une très-petite quantité de nitryle suffit pour lui donner aussi cette propriété ; Thenard explique ce phénomène en disant que la combinaison du nitryle avec l'oxygène de l'air produit une élévation de température suffisante pour enflammer le phosphore d'hydrogène.

Le phosphure d'hydrogène se combine à volume égal au brômure et à l'iodure d'hydrogène pour former des composés cristallisables en cubes qui ont pour formules Br,PhH^4 et Io,PhH^4, qui correspondent au brômure et à l'iodure d'ammonium. Ces composés sont retransformés par l'eau en phosphure d'hydrogene.

Le phosphure d'hydrogène se combine avec les chlorures de chlorantimonyle, de chlorostannyle et de chlorotitanyle, pour former des composés cristallisables. Ces composés sont décomposés par l'eau avec dégagement de phosphure d'hydrogène non inflammable à l'air. Si l'on remplace l'eau par l'ammoniaque liquide, la décomposition se fait avec un dégagement de chaleur telle, que le phosphure d'hydrogene devenu libre s'enflamme à l'air. Si l'on opère dans une éprouvette sur le mercure, et si on laisse refroidir, le gaz cesse d'être inflammable. Si l'on projette dans une petite quantité d'eau du titane saturé de phosphure d'hydrogène, la température s'élève et le gaz s'enflamme en se dégageant.

Le phosphure d'hydrogène précipite un grand nombre de sels oxygénés, tels que les sels de plomb, de cuivre, d'argent, etc., en produisant de l'eau et des phosphures métalliques.

§ 2032. *Préparation.* — On retire le phosphure d'hydrogène du phosphure de calcium préparé par l'action de la vapeur de phosphore sur la chaux, comme nous l'indiquerons plus loin.

On obtient le phosphure d'hydrogène pur, en faisant réagir le chlorure d'hydrogène sur le phosphure de calcium ou sur un phosphure métallique quelconque :

$$3\,Cl,H \;+\; Ph\begin{cases}Ca\\Ca\\Ca\end{cases} \;=\; 3\,Cl,Ca \;+\; Ph\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

A cet effet, on prend un flacon à deux tubulures (fig. 42) rempli aux 4/5 de chlorure d'hydrogène très-étendu d'eau, et dans lequel on fait tomber du phosphure de calcium par un large tube A B d'un centimètre de diamètre adapté à l'une des tubulures. A l'autre est adapté le tube de dégagement. Il est important d'emplir de liquide l'appareil presqu'entièrement pour éviter la production de mélanges détonants.

On obtient encore du phosphure d'hydrogeno parfaitement pur, en distillant de l'oxyde do phosphoricum dans une cornue en verre, il reste comme résidu de l'oxyde de phosphorylo :

$$2\,O^3\begin{cases}Ph\\H^3\end{cases} \;+\; 2\,O^3\begin{cases}Ph\\H^3\end{cases} \;=\; Ph\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} \;+\; 3\,O^3\begin{cases}PhO\\H^3\end{cases}$$

Digitized by Google

Le gaz ainsi préparé n'est pas spontanément inflammable. On peut se procurer le gaz spontanément inflammable par les deux procédés suivants :

1°. On traite par l'eau le phosphure de calcium impur préparé comme nous l'avons dit plus haut :

$$4\,Ph\left\{\begin{matrix}Ca\\Ca\\Ca\end{matrix}\right. + 14\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = \frac{2\,O^2\left\{\begin{matrix}Ph\\Ca\\H^2\end{matrix}\right.}{10\,O\left\{\begin{matrix}Ca\\H\end{matrix}\right.} + \frac{2\,Ph\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.}{4\,H,H}$$

2°. On chauffe avec précaution, dans un ballon en verre, une dissolution concentrée de potasse caustique à laquelle on ajoute quelques morceaux de phosphore. On peut remplacer la potasse par de la chaux éteinte, on la réduit en pâte avec de l'eau, et on en fait des boulettes au centre desquelles on place un morceau de phosphore. On fait dégager le gaz sous l'eau, chaque bulle de gaz s'enflamme à l'air en produisant une couronne de fumée blanche (fig. 43).

$$2\,Ph.Ph + \frac{3\,O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.}{3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.} = 3\,O^2\left\{\begin{matrix}Ph\\K\\H^2\end{matrix}\right. + Ph\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$$

§ 2043. *Etat naturel.* — Le phosphure d'hydrogène spontanément inflammable se dégage des matières animales en putréfaction, car on rencontre le phosphore dans les os, les nerfs, le cerveau. On explique ainsi l'apparence lumineuse de certains poissons, et les feux-follets qui se montrent aux environs des cimetières et des marais.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE LIQUIDE $= PhH^2$.

§ 2034. Pour le préparer, on remplit aux 3/4 d'eau un flacon à 3 tubulures A (fig. 44) plongeant dans un bain-marie chauffé à 40°. Le tube du milieu, d'un centimètre de diamètre, plonge de 4 à 5 centimètres dans le liquide. La tubulure de gauche porte un tube de dégagement $x\ y$ qui va plonger dans un verre plein d'eau. La tubulure de droite porte aussi un tube de dégagement recourbé et terminé par une ampoule étranglée en c et en b ; l'extrémité effilée b est fermée par un tube de caoutchouc a, et la courbure d plonge dans de la neige. On fait tomber du phosphure de calcium par le tube o. Il se produit du phosphure d'hydrogène liquide qui, en présence de l'air du flacon, s'enflamme jusqu'à ce que tout l'air soit consumé. Le tube de droite étant fermé, le gaz se dégage [par le tube $x\ y$ et s'enflamme à l'air. Dès qu'on voit la première bulle s'enflammer, on enlève le tube de caoutchouc a, et le gaz, éprouvant moins de résistance, s'échappe par le tube de droite et va se condenser dans la courbure d. Dès qu'on en a assez, on ferme à la lampe l'extrémité effilée b, on enlève le tube en

Digitized by Google

ayant soin de boucher l'extrémité ouverte B avec le doigt recouvert d'uno lame de caontchouc On fait écouler le liquide dans l'ampoule et on ferme à la lampo l'étranglement c. On doit opérer dans l'ohscurité à la lumière d'uno bougle.

Lo phosphuro d'hydrogène liquide est incolore, transparent, il ne se solidifie pas,même à — 20°. Il est insoluhle dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il s'enflamme spontanément à l'air, il suffit d'une traco do sa vapeur pour communiquor cette propriété à tous les gaz combustibles (hydrogène, carbonyle, phosphure d'hydrogène gazeux).

La lumière lo décompose en déposant du phosphure d'hydrogène solide :

$$5\,PhH^2 + 5\,PhH^2 = 6\,Ph\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + 2Ph^2H$$

On doit le conserver dans l'ohscurité. Uno température de 30° le décompose. Le contact seul des acides, du chlorure d'hydrogène, de l'alcool, de l'essence de téréhenthine, suffit pour lui faire subir la même décomposition que la lumière.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE SOLIDE $= Ph^2H$.

§ 2035. Nous considérons ce corps et lo précédent comme deux radicaux composés. Ce composé se forme lorsqu'on abandonne sur l'eau des cloches renfermant du gaz spontanément inflammable.

On en ohtient de plus grandes quantités, en faisant arriver dans du chlorure d'hydrogène le gaz spontanément inflammable obtenu en traitant le phosphure do calcium par l'eau. Le phosphuro solide se dépose. On le lave, et on le dessèche à 100°. Il est jaune, il devient rouge à la lumière. Il est inodore, il n'est pas phosphorescent. A l'ahri de l'air, il peut supporter une température de 175° sans so décomposer, mais à une température plus élevée il se décompose en phosphoro et hydrogène. Il s'enflamme à l'air à 160°; le frottement fort sur un corps dur suffit pour l'enflammer. Il est insoluble dans l'eau ot l'alcool; mais à la longue l'eau le transformo en oxyde de phosphoryle et hydrogène. Il réduit les sels de cuivre et d'argent.

I. — DES PHOSPHURES NÉGATIFS.

§ 2036. On n'en connaît pas jusqu'aujourd'hui.

II. — DES PHOSPHURES POSITIFS.

§ 2037. Les phosphures positifs dérivent du type azoture d'hydrogène, en remplaçant le radical azote par le radical phosphore, et le radical hydrogène par un autre radical. Leurs formules générales sont :

Digitized by Google

$$Ph\begin{cases}M\\M\\M\end{cases} \quad et \quad Ph\begin{cases}M\\M\\H\end{cases}$$

On ne connaît pas de phosphures primaires.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES PHOSPHURES POSITIFS.

§ 2038. Les phosphures positifs sont tous solides, ternes quand ils sont saturés de phosphore, ils ont l'éclat métallique si le métal positif est en excès. Ils sont cassants, diversement colorés. Ils sont plus fusibles que le métal si celui-ci est difficile à fondre, ils le sont moins dans le cas contraire. Ils sont inodores.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES PHOSPHURES POSITIFS.

§ 2039. Les phosphures des métaux des deux premières séries sont stables. Les autres sont détruits par le feu, sans qu'on puisse cependant en chasser tout le phosphore ; les phosphures des métaux de la 7e série et ceux de plomb et d'argent sont totalement décomposés.

L'oxygène transforme en sels de phosphoryle les phosphures des métaux des six premières séries ; ceux des métaux de la 7e série donnent le métal et de l'oxyde de phosphoryle.

L'action du soufre est analogue à celle de l'oxygène, c'est-à-dire qu'il se combine au métal pour former un sulfure, et au phosphore pour former du sulfure de phosphoricum.

Le chlore, le brôme et l'iode agissent sur le métal et le phosphore pour donner un chlorure, un brômuro ou un iodure et une combinaison de ces corps avec le phosphore.

Les phosphures des métaux des cinq dernières séries sont insolubles dans l'eau. Ceux des trois premières séries sont décomposés par l'eau en formant un sel de phosphorosum, du phosphure d'hydrogène et de l'hydrogène (voir préparation du phosphure d'hydrogène).

Les acides concentrés agissent sur le métal et le phosphore séparément. S'ils sont étendus, ils n'ont pas d'action sur les phosphures des métaux des quatre dernières séries. Avec ceux des trois premières, on obtient un sel oxygéné et du phosphure d'hydrogène.

PRÉPARATION DES PHOSPHURES POSITIFS.

§ 2040. On prépare les phosphures positifs :

1°. En chauffant le métal avec le phosphore, ou en faisant arriver de la vapeur de phosphore sur le métal chauffé au rouge.

Digitized by Google

2°. On fait passer un courant de phosphure d'hydrogène dans une dissolution d'un sel oxygéné (phosphures des métaux des quatre dernières séries).

3°. En décomposant un oxyde mêlé de charbon par le phosphore; on obtient un mélange de phosphure et de sel de phosphoryle.

4°. En réduisant un sel de phosphoryle par le charbon ou un courant d'hydrogène.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES PHOSPHURES POSITIFS.

§ 2041. Les phosphures des métaux des deux premières séries donnent, au contact de l'eau, un dégagement de phosphure d'hydrogène reconnaissable à l'odeur.

Les autres, chauffés avec du potassium, donnent du phosphure de potassium qui se comporte avec l'eau comme ci-dessus.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX PHOSPHURES POSITIFS.

§ 2042. *Phosphure de potassium* $= Ph\begin{cases}K\\K.\\K\end{cases}$ — On l'obtient en faisant passer de la vapeur de phosphore sur du potassium, ou bien en décomposant le phosphure d'hydrogène par ce métal. Il est solide, brun, terne. L'eau le transforme en potasse, phosphure d'hydrogène et hydrogène.

§ 2043. *Phosphure de calcium* $= Ph\begin{cases}Ca\\Ca.\\Ca\end{cases}$ — On l'obtient en faisant passer de la vapeur de phosphore sur de la chaux chauffée au rouge. C'est une substance grisâtre, amorphe; l'eau le décompose en phosphure d'hydrogène gazeux inflammable et phosphure d'hydrogène liquide.

Le phosphure de calcium employé pour préparer le phosphure d'hydrogène, et que l'on appelle ordinairement *phosphure de chaux*, est brun, c'est un mélange de phosphure de calcium et de sel de phosphoryle. On le prépare comme suit : On prend un grand creuset en terre, dans lequel on introduit un petit creuset rempli de phosphore et dont le couvercle est percé de petits trous pour le passage de la vapeur de phosphore. On remplit alors le grand creuset de chaux vive (fig.45). On introduit le tout dans un fourneau de manière que le fond du creuset soit sous la grille, afin de ne chauffer d'abord que la partie supérieure, et on allume le feu par le dessus. De cette manière, la vapeur de phosphore ne se dégage que lorsque la chaux est déjà rouge de feu.

§ 2044. *Phosphure de baryum* $= Ph\begin{cases}Ba\\Ba.\\Ba\end{cases}$ — On l'obtient comme le précédent. Il est d'un brun-rougeâtre, avec des reflets métalliques. Il est

décomposé par l'eau en sel de phosphorosum, hydrogène et un mélange de phosphure d'hydrogène gazeux et liquide.

§ 2045. *Phosphure de manganosum* $= Ph\begin{cases}Mn\\Mn\\Mn\end{cases}$ — On le prépare en chauffant du manganèse avec du phosphore, ou bien en chauffant au rouge du chlorure de manganosum dans un courant de phosphure d'hydrogène. Il est blanc, brillant, cassant, fusible, il est inaltérable à l'air.

§ 2046. *Phosphure de ferricum* $= Ph,Fe^2$. — On l'obtient en calcinant un mélange de 4 parties de limaille de fer, 5 d'os calcinés, 1 de charbon et 2 1/2 de sable ; ce dernier forme un sel de silicium avec la chaux du sel de phosphoryle. On l'obtient encore en chauffant au feu de forge, dans un creuset brasqué, l'oxyde de phosphoryle et de ferrosum avec le 1/4 de son poids de charbon. Il est gris, très-fusible, il est très-dur et il peut prendre un très-beau poli. Il n'est pas magnétique.

§ 2047. — *Phosphure de chrômicum* $= Ph,Cr^2$. — On le prépare par voie directe, ou mieux, en chauffant au feu de forge, dans un creuset brasqué, l'oxyde de phosphoryle et de chrômicum. C'est une poudre noire, insoluble dans les acides et inattaquables par les solutions alcalines.

§ 2048. *Phosphure de nickelosum* $= Ph\begin{cases}Ni\\Ni\\Ni\end{cases}$ — On le prépare en chauffant le chlorure dans un courant de phosphure d'hydrogène. Il est d'un blanc d'argent, cassant, avec l'éclat métallique.

§ 2049. *Phosphure de cobaltosum* $= Ph\begin{cases}Co\\Co\\Co\end{cases}$ On le prépare comme le précédent.

§ 2050. *Phosphure d'étain.* — Lorsqu'on chauffe l'étain avec du phosphore en excès, il peut en absorber 15 à 16 pour cent, pour former un composé d'un blanc d'argent, moins fusible que l'étain, mou, malléable, à texture lamelleuse.

§ 2051. *Phosphure de zinc.* — Il est d'un blanc d'argent avec l'éclat métallique, il est un peu ductile. On l'obtient en chauffant, dans une cornue, à une haute température, un mélange de 6 p. d'oxyde de zinc, 6 d'oxyde de phosphoryle et 1 de poussière de charbon.

§ 2052. *Phosphures de cuivre.* — Lorsqu'on chauffe du phosphore avec de la limaille de cuivre, ce dernier peut en absorber 20 pour 100, pour former une masse d'un gris métallique, cassante, dure et plus fusible que le cuivre ; à la chaleur blanche elle perd 12 à 13 pour 100 de phosphore. Lorsqu'on fait passer un courant de phosphure d'hydrogène dans une dissolution d'un sel de cupricum, on obtient un précipité noir qui, par la chaleur, devient rouge.

C. — DES ARSÉNIURES.

§ 2053. Les arséniures dérivent du type azoture d'hydrogène, en remplaçant le radical azote par le radical arsenic et le radical hydrogène par un autre radical. Suivant que ce dernier est négatif ou positif, on obtient :

1°. — Les *arséniures négatifs.*

2°. — Les *arséniures positifs.*

Les arséniures sont analogues aux phosphures, ils ont une composition semblable.

$$\text{ARSÉNIURE D'HYDROGÈNE} = As\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

§ 2054. Il correspond au phosphure d'hydrogène ; on détermine sa composition comme celle de ce dernier, en le décomposant par le potassium, 1 volume de ce gaz renferme 1 1/2 volume d'hydrogène.

§ 2055. *Préparation.* — Pour le préparer on fond d'abord un mélange de 3 parties d'étain ou de zinc avec 1 p. d'arsenic. On obtient de l'arséniure d'étain ou de zinc qu'on introduit avec de l'eau dans un flacon à 2 tubulures (fig. 46). On y verse du chlorure d'hydrogène ou de l'oxyde de sulfuryle ; l'action a lieu à froid :

$$As\begin{cases}Sn\\Sn\\Sn\end{cases} + 3\,Cl,H = 3\,Cl,Sn + As\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

$$2\,As\begin{cases}Zn\\Zn\\Zn\end{cases} + 3\,O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = 3\,O^2\begin{cases}SO^2\\Zn^2\end{cases} + 2\,As\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

Comme l'arsenic est volatil, il est difficile de saturer complètement l'étain et le zinc, aussi reste-t-il toujours un excès d'étain ou de zinc, et l'arséniure d'hydrogène est-il toujours mêlé à de l'hydrogène. Pour l'obtenir pur, il faudrait que les combinaisons $AsSn^3$ et $AsZn^3$ fussent exactes.

§ 2056. *Propriétés.* — L'arséniure d'hydrogène est un gaz incolore, d'une odeur aliacée, qui se liquéfie à un froid de — 30°. Sa densité = 2,695. Ce gaz est un des plus vénéneux que l'on connaisse, 1/10 dans l'air suffit pour le rendre mortel. La chaleur le décompose; si on le fait passer à travers un tube chauffé au rouge, l'hydrogène et l'arsenic se séparent et ce dernier va se déposer sous forme d'un anneau miroitant dans la partie froide du tube. A l'approche d'un corps enflammé, il brûle avec une flamme pâle en donnant de l'eau et de l'anhydride d'arsénicum :

$$2\,As\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} + 3O,O = 3O\begin{cases}H\\H\end{cases} + O^3\begin{cases}As\\As\end{cases}$$

Digitized by Google

L'eau en dissout la moitié de son volume.

A l'air humide il se décompose, il se forme de l'eau et il dépose de l'arséniure d'hydrogène solide.

Le chlore, le brôme et l'iode le décomposent et s'emparent de l'hydrogène. Le soufre et le phosphore le décomposent également et ils se combinent à l'arsenic.

Le sulfure d'hydrogène n'a pas d'action sur lui.

L'arséniure d'hydrogène décompose les solutions des sels d'argenticum, il se produit de l'oxyde de nitryle, de l'oxyde d'arsényle et l'argent est réduit :

$$As\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + \frac{8O\left\{\begin{matrix}AzO^3\\Ag\end{matrix}\right.}{4O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.} = 8O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. + \frac{O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\H^3\end{matrix}\right.}{4\,Ag,Ag}$$

§ 2057. *Arséniure d'hydrogène solide* = As^2H. — Il correspond au phosphure d'hydrogène solide. C'est un corps solide brun, sans odeur ni saveur. Si on le chauffe au contact de l'air, il brûle en donnant de l'eau et de l'anhydride d'arsénicum. Ce composé se forme :

1°. Quand on abandonne pendant plusieurs semaines, sur la cuve à eau, une cloche d'arséniure gazeux.

2°. Lorsqu'on fait réagir l'hydrogène naissant sur les acides du groupe arsénique en présence de l'oxyde de nitryle.

I. — DES ARSÉNIURES NÉGATIFS

§ 2058. On n'en connaît pas.

II. — DES ARSÉNIURES POSITIFS

§ 2059. Les arséniures positifs dérivent du type azoture d'hydrogène en remplaçant le radical azote par le radical arsenic et le radical hydrogène par un radical positif. Suivant que cette subsiitution porte sur 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène, on obtient :

a. — Les *arséniures primaires*.

b. — Les *arséniures secondaires*.

c. — Les *arséniures tertiaires*.

Ils sont dits : *monatomiques, biatomiques, triatomiques*..... suivant qu'ils dérivent de 1, 2, 3... molécules d'azoture d'hydrogène. Leurs formules générales sont :

Arséniures tertiaires monatomiques = $As\left\{\begin{matrix}M\\M.\\M\end{matrix}\right.$

Digitized by Google

Arséniures tertiaires biatomiques $= As^2 \begin{cases} M \\ M \\ M \end{cases}$

Arséniures tertiaires triatomiques $= As^3 \begin{cases} M^2 \\ M^2 \\ M^2 \end{cases}$

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES ARSÉNIURES POSITIFS

§ 2060. Les arséniures positifs sont tous solides, analogues aux phosphures; ils sont ternes lorsqu'ils sont saturés d'arsenic, cassants lors même que les métaux qu'ils renferment sont les plus ductibles et les plus melléables. L'or devient cassant lorsqu'il renferme 1/200 d'arsenic. Les arséniures sont en général très-fusibles et la chaleur n'en décompose qu'un très-petit nombre; mais le feu peut amener à un degré inférieur d'arséniation, les arséniures qui sont au maximum.

L'oxygène agit différemment sur les arséniures. Les arséniures de potassium, de sodium et de baryum absorbent de l'oxygène pour se transformer en sels d'arsényle. Avec les arséniures de fer, de cobalt, de nickel, de zinc et de cuivre, on obtient, suivant la température, un sel d'arsénicum, ou un oxyde et un dégagement d'anhydride d'arsénicum.

Le chlore, le brôme et l'iode agissent sur les arséniures en se combinant au métal et à l'arsenic.

Le soufre et le sélénium agissent probablement de la même manière.

Tous les arséniures sont insolubles dans l'eau. Ceux des métaux des trois premières séries décomposent l'eau, il se produit de l'arséniure d'hydrogène et un sel.

Avec les acides étendus, les arséniures donnent un sel et un dégagement d'arséniure d'hydrogène L'oxyde de nitryle donne des sels d'arsényle. Les acides concentrés agissent sur le métal et l'arsenic séparément.

§ 2061. *Préparation.* — On prépare les arséniures de la même manière que les phosphures :

1°. Par voie directe (4e série).

2°. En décomposant l'arséniure d'hydrogène par un métal, un oxyde ou un sel de carbonyle.

3°. Par la décomposition d'un oxyde au moyen de l'arsenic.

4°. En traitant les sels d'arsényle ou les sels d'arsénicum par l'hydrogène.

5°. En précipitant des dissolutions salines par l'arséniure d'hydrogène.

§ 2062. *Caractères distinctifs.* — Lorsqu'on traite les arséniures par l'oxyde de nitryle ou l'eau régale, ils donnent des sels d'arsényle que l'on constate par les réactions de ces sels (§ 864).

Chauffés avec du carbone, ils dégagent de l'anhydride d'arsénicum d'une odeur aliacée.

Digitized by Google

ETUDE DES PRINCIPAUX ARSENIURES POSITIFS.

§ 2063. *Arséniure de potassium* $= As\begin{cases}K\\K\\K\end{cases}$. — On l'obtient comme le phosphure, par voie directe ou en décomposant l'arséniure d'hydrogène par le potassium. Comme le phosphure, il décompose l'eau en dégageant de l'arséniure d'hydrogène.

§ 2064. *Arséniure de manganosum* $= As\begin{cases}Mn\\Mn\\Mn\end{cases}$. — On l'obtient en chauffant au rouge un mélange de manganèse et d'arsenic. Il est blanc, il possede un vif éclat, sa densité est de 5,55 ; il est dur, cassant. Il brûle avec une flamme bleuâtre en répandant une forte odeur aliacée.

§ 2065. *Arséniures de fer.* — Ils sont plus durs, plus cassants et plus fusibles que le fer. On trouve l'arséniure de ferrosum dans la nature mêlé à la pyrite. Le plus abondant est le fer arsénical ou arséniure de ferricum $AsFe^2$ On rencontre dans la nature un sulfarséniure de fer dont la formule brute est SAs^2Fe^2, ce minérai appelé *Mispickel* cristallise en prismes, sa densité est 6,52.

§ 2066. *Arséniure de cobaltosum* $=$ As, Co^3. — On le trouve dans la nature, son nom minéralogique est *Smaltine*, il cristallise en octaèdre, il est d'un blanc d'étain, mais il se ternit à l'air. On trouve aussi dans la nature un sulfarséniure de cobalt appelé *cobaltine*, sa couleur est blanchâtre, son éclat métallique est prononcé.

§ 2067. *Arséniure de nickel.* — C'est la *nickeline* des minéralogistes. Elle est rarement cristallisée, sa texture est compacte, sa cassure conchoïdable, sa couleur d'un gris-rougeâtre.

§ 2068. *Arséniure d'étain* $= As\begin{cases}Sn\\Sn\\Sn\end{cases}$. — L'étain parait se combiner en toutes proportions avec l'arsenic par voie sèche, pour former des composés gris, cassants, lamelleux, moins fusibles que l'étain. Ils sont facilement oxydés par le grillage avec dégagement d'anhydride d'arsénieum. Lorsqu'on les traite par le chlorure d'hydrogène, ils dégagent de l'arséniure d'hydrogène. Il suffit d'une petite quantité d'arsenic pour rendre l'étain cassant.

§ 2069. *Arséniure de plomb.* — Par voie sèche, le plomb retient 20/100 de son poids d'arsenic. Lorsqu'on chauffe le plomb avec de l'anhydride d'arsénieum, on obtient un arséniure et un sel d'arsényle. Cet arséniure est cassant, lamelleux. Une petite quantité d'arsenic donne au plomb la propriété de s'arrondir facilement. Le plomb de chasse renferme 1/1000 à 2/1000 d'arsenic.

§ 2070. *Arséniure de cuivre.* Lorsqu'on chauffe de la limaille de cuivre avec de l'anhydride d'arsénieum et du charbon, ou bien lorsqu'on expose le cuivre dans un tube de verre à l'action de la vapeur d'arsenic, on obtient

un arséniure cassant, dur, blanc, plus fusible que le cuivre. La plus petite quantité d'arsenic suffit pour blanchir le cuivre et le rendre cassant. La composition de cet arséniure est encore inconnue.

ÉTUDE DE QUELQUES CORPS ORGANIQUES.

HYDRURE DE MÉTHYLE $= H,CH^3$.

§ 2071. *Synonymie.* — Hydrogène protocarboné, gaz des marais.

§ 2072. *Préparation.* — On l'obtient pur, en faisant passer des vapeurs de vinaigre (oxyde d'acétyle) à travers un tube de fer chauffé au rouge et contenant des fragments de porcelaine :

$$O\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right. = 2\,O,CO + 2\,H,CH^3.$$

§ 2973. *Propriétés.* — L'hydrure de méthyle est un gaz incolore, permanent, inodore. Il est plus léger que l'air, sa densité = 0,559, c'est pourquoi dans les mines de houille, il se tient toujours au faîte des galeries.

Lorsqu'on le fait passer à travers un tube chauffé au rouge, il se décompose en carbone et hydrogène.

Quand on enflamme un mélange de ce gaz et d'oxygène, il se produit une détonation, avec production d'eau et d'anhydride de carbonyle :

$$H,CH^3 + 2\,O,O = O,CO + 2\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Mais s'il arrive dans l'air en jet mince, il brûle avec une flamme peu éclairante, bleuâtre.

100 volumes d'eau en dissolvent 2,15 volumes.

Lorsqu'on le mélange avec 3 fois son volume de chlore, il détone à la lumière. Mais si l'on fait arriver du chlore dans un mélange d'hydrure de méthyle et d'anhydride de carbonyle, il se forme un composé qui a pour formule Cl^4C.

Ce gaz se forme par la combustion lente des matières organiques; il se dégage des eaux stagnantes des marais, il suffit de les remuer pour en voir s'échapper des bulles d'hydrure de méthyle. Ce gaz se dégage aussi des couches de houille, il constitue le grisou. Lorsqu'il est mélangé avec l'air, il forme un mélange détonant qui produit les coups de feu dans les mines de houille ; mais contrairement à l'hydrure d'acétosum, que nous examinerons plus loin, ce mélange ne peut s'enflammer qu'au contact d'une flamme. C'est sur ce fait qu'est basé l'emploi des toiles métalliques dans les lampes de sûreté la toile peut rougir sans qu'elle puisse enflammer le mélange détonant.

HYDRURE D'ACÉTOSUM $= H,C^2H^3$.

§ 2074. *Synonymie.* — Hydrogène bicarboné, gaz oléfiant.

§ 2075. *Préparation.* — On l'obtient pur en chauffant en-dessous de 160°

Digitized by Google

1 partie d'alcool dans une cornue en verre et en y ajoutant peu à peu 4 parties d'oxyde de sulfuryle. On lave le gaz dans un premier flacon contenant de l'eau, puis dans un second renfermant de l'eau de chaux qui retient l'anhydride de carbonyle. On cesse quand il commence à se dégager du gaz anhydride de bisulfuryle.

§ 2076. *Propriétés.* — L'hydrure d'acétosum est un gaz incolore qui se liquéfie à une pression de quelques atmosphères, mais que l'on n'a pu solidifier. Il possède une odeur empyreumatique, sa densité est de 0,9852. Il est à peine soluble dans l'eau, 100 volumes d'eau en dissolvent 15 volumes, il se dissout dans l'oxyde de sulfuryle.

Lorsqu'on le fait passer à travers un tube chauffé au rouge, il se décompose en carbone et hydrure de méthyle :

$$H,C^2H^3 + H,C^2H^3 = 2\,H,CH^3 + C,C$$

A une température plus élevée, on obtient du carbone et de l'hydrogène. Lorsqu'on met le feu à un mélange de 1 volume de ce gaz et 3 volumes d'oxygène, il se produit une détonation, avec production d'eau et d'anhydride de carbonyle; l'inflammation peut être opérée à l'aide d'un corps rouge de feu. Mais s'il arrive dans l'air sous forme de jet, il brûle avec une flamme d'une grande clarté; c'est lui qui constitue le principe éclairant du gaz d'éclairage.

Si l'on enflamme un mélange de 1 volume d'hydrure d'acétosum et 2 volumes de chlore, il se produit du chlorure d'hydrogène et il se dépose du carbone. Mais si l'on expose aux rayons solaires un mélange à volumes égaux de ces deux gaz, on obtient une matière huileuse nommée *liqueur des Hollandais* et qui est du chlorure d'acétosum Cl,C^2H^3.

Lorsqu'on chauffe du soufre dans ce gaz, il se produit du sulfure d'hydrogène, et il se dépose du carbone.

DE LA FERMENTATION.

§ 2077. On entend par fermentation, toute espèce d'action chimique qui s'opère sur un composé organique et le transforme en d'autres produits de propriétés différentes, par le simple contact d'une substance appelée *ferment* et qui reste intacte.

Pour que la fermentation se produise, il faut :

1°. Que la température soit au-dessus de 0° et en dessous de 75° à 100°.

2°. Que les molécules du corps soient mobiles, ce que l'on obtient en le dissolvant ou en le mettant en suspension dans un liquide.

3°. Il faut la présence d'un corps organique azoté qui s'altère promptement à l'air. De plus, il faut que ce dernier ait été quelque temps exposé à l'air et en ait absorbé de l'oxygène.

On peut produire la fermentation alcoolique de plusieurs manières :

1°. En mêlant de la levure de bière à une dissolution de sucre dans l'eau, à une température de 15° à 25°.

Digitized by Google

2°. En mêlant une certaine quantité de malte (orge germée) à de la farine de céréales et en jetant le tout dans l'eau chauffée à 60° ou 70°. On laisse refroidir et la fermentation s'opère.

3°. Au moyen des pommes de terre. On les cuit dans l'eau, on les écrase, on mélange la pulpe avec un peu de malte et on projette le tout dans l'eau à 70°. On mélange et on laisse refroidir.

Dans la fermentation alcoolique il se produit de l'alcool et un dégagement d'anhydride de carbonyle.

$$\text{OXYDE D'ÉTHYLE} = O\begin{cases} C^2H^5 \\ H. \end{cases}$$

§ 2078. *Synonymie.* — Alcool, esprit de vin.

§ 2079. *Propriétés.* L'alcool est un liquide incolore, d'une odeur forte, suave. Sa densité est de 0,7547. Quand il est pur, il perle lorsqu'on le secoue. Il est plus fluide que l'eau. Il bout à 78°, la densité de sa vapeur est de 1,613. Il peut se mêler à l'eau en toutes proportions, et dans ce mélange il y a contraction de 3,75 du volume total. Au fur et à mesure qu'on y ajoute de l'eau, sa densité augmente ; on mesure sa densité avec les aréomètres. L'alcool brûle avec une flamme faible, sans fumée et en produisant une température élevée.

L'alcool possède une grande affinité pour l'eau qu'elle enlève aux autres corps, cette combinaison s'opère avec dégagement de chaleur. Par le simple contact d'une spirale de platine ou du platine spongieux, il absorbe l'oxygène de l'air et on obtient de l'oxyde d'acétyle et de l'eau :

$$O\begin{cases} C^2H^5 \\ H \end{cases} + O,O = O\begin{cases} C^2H^3O \\ H \end{cases} + O\begin{cases} H \\ H \end{cases}$$

L'alcool dissout les résines, un peu de soufre, l'iode et 1,240 de phosphore. Les acides lui enlèvent son eau pour former les *éthers* :

$$2\,O\begin{cases} C^2H^5 \\ H \end{cases} - O\begin{cases} H \\ H \end{cases} = O\begin{cases} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{cases}$$

Le chlore exerce une action énergique sur l'alcool avec lequel il donne des composés de composition très-variable suivant la température. Lorsqu'on fait passer de la vapeur d'alcool à travers un tube chauffé au rouge, il se produit de l'anhydride de carbonyle et de l'hydrure de méthyle(§ 2072).

§ 2080. *Préparation.* — On obtient de l'alcool, en distillant le produit de la fermentation alcoolique, tels que la bière, le vin, le cidre, etc. L'alcool, étant plus volatil que l'eau, distille d'abord. L'alcool ainsi obtenu renferme toujours de l'eau, quand il en contient 50 à 55 pour 100, on le nomme *eau-de-vie.*

Pour obtenir l'alcool absolu, on prend le produit de la première distillation, et on le soumet à diverses distillations, jusqu'à ce qu'il marque 88°. On introduit alors ce dernier dans une cornue avec de la chaux vive en morceaux de manière à le recouvrir entièrement, et on distille. En répétant cette opération 2 à 3 fois, on obtient l'alcool absolu.

Digitized by Google

ETHER OU ANHYDRIDE D'ETHYLE $= O\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.$

§ 2081. Pour obtenir l'éther, on enlève l'eau à l'alcool en le chauffant avec des corps avides d'eau, ou bien en faisant réagir un acide sur l'alcool. Dans ce dernier cas, il se produit deux doubles décompositions successives :

1re *double décomposition.*

$$O\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

alcool — oxyde de sulfuryle — oxyde de sulfuryle et d'éthyle — Eau

2e *double décomposition.*

$$O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.$$

Nous ne nous occuperons que de l'éther ordinaire, c'est-à-dire de celui que l'on obtient en faisant réagir l'oxyde de sulfuryle sur l'alcool.

§ 2082. *Préparation.* — On prépare l'éther ordinaire, en chauffant, dans un ballon en verre, un mélange de 3 parties d'oxyde de sulfuryle concentré et de 4 parties d'alcool d'une densité de 0,85. L'éther se volatilise et on condense sa vapeur dans un récipient refroidi. Les doubles décompositions précédentes nous montrent que l'oxyde de sulfuryle est constamment régénéré, et l'on peut avec la même quantité d'acide transformer en éther une grande quantité d'alcool. On fait couler ce dernier constamment dans le ballon en filet mince par un entonnoir. La température ne doit pas dépasser 140°.

§ 2083. *Propriétés.* — L'éther est un liquide incolore, plus fluide et plus volatil encore que l'alcool, sa densité est de 0,725 à 0° et 0,715 à 20°. Il possède une odeur très-forte, aromatique. Lorsqu'on le respire en certaine dose, il agit sur le cerveau et rend la personne insensible. L'éther bout vers 36° ; il se volatilise rapidement, et il produit en se volatilisant un grand abaissement de température. Il est très-inflammable, il brûle avec une flamme forte en produisant un chaud degré de chaleur.

L'éther dissout les corps gras, il dissout plus de soufre et de phosphore que l'alcool. L'alcool le dissout en toutes proportions, mais l'eau n'en dissout que 1/10, le reste surnage sur l'eau.

L'éther est décomposé à la chaleur rouge, en donnant les mêmes produits que l'alcool.

Un mélange de vapeur d'éther et d'oxygène produit, lorsqu'on l'enflamme, une vive explosion. L'éther laisse toujours une trainée de vapeurs, c'est pourquoi on doit toujours avoir soin de tenir le flacon, qui le contient, éloigné de toute matière en combustion.

Digitized by Google

ACIDE ACÉTIQUE $= O\left\{\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right.$

(Oxyde d'acétyle)

§ 2084. *Préparation.* — On le prépare :

1°. En soumettant pendant quelque temps à l'action de l'air, les produits d'une fermentation alcoolique (bière, cidre, vin, etc).

2°. En soumettant à l'action de l'air, l'alcool étendu d'eau, mélangé avec de la levure de bière.

3°. En distillant des matières organiques non azotées, tels que le bois vert, le sucre, l'amidon, etc.

Obtenu par ces trois procédés, l'oxyde d'acétyle contient de l'eau et constitue le vinaigre.

On l'obtient pur et concentré, en distillant un mélange d'un sel d'acétyle et d'oxyde de sulfuryle, ou bien en distillant certains sels d'acétyle, par exemple l'oxyde d'acétyle et de cupricum.

On le prépare encore en introduisant de l'alcool dans un bocal A (fig. 47) par une tubulure *r* placée à sa partie inférieure et que l'on ferme ensuite. Un tube latéral ouvert *t* y établit un courant d'air. On suspend dans le bocal, au moyen d'un fil de platine, une petite capsule contenant du noir de platine. Au bout de quelque temps, tout l'alcool est transformé en oxyde d'acétyle.

§ 2085. *Propriétés.* — Lorsqu'il est concentré, l'oxyde d'acétyle est solide à 17°. A une température supérieure, c'est un liquide incolore, d'une odeur forte, aromatique. Il bout à 115° et il distille sans altération. A une température élevée, il se décompose et il donne de l'anhydride de carbonyle, et des hydrocarbures. Sa densité est de 1,063. Lorsqu'on mélange l'oxyde d'acétyle à l'eau, il devient de moins en moins dense.

L'oxyde d'acétyle se combine aux bases pour former des sels.

ACIDE OXALIQUE $= O^2\left\{\begin{matrix} C^2O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. \quad + \quad 2O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.$

(Oxyde d'oxalyle).

§ 2086. On l'obtient en chauffant un mélange de 80 parties d'oxyde de nitryle étendu de 10 p. d'eau, avec 1 p. de sucre ou d'amidon, il se dégage des vapeurs nitreuses. On traite le résidu par l'eau et on fait cristalliser.

L'acide oxalique se présente sous forme de cristaux transparents, incolores, solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool. A une température peu élevée, il perd 8 pour 100 d'eau; à une température plus élevée il se décompose en anhydride de carbonyle, carbonyle et acide formique :

$$2\,O^2\left\{\begin{matrix} C^2O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. + 2\,O^2\left\{\begin{matrix} C^2O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. = \frac{4\,O,CO}{CO,CO} + \frac{2\,O\left\{\begin{matrix} CHO \\ H \end{matrix}\right.}{2\,O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.}$$

L'acide oxalique existe dans la nature, combiné à la soude dans les plantes marines, combiné à la potasse dans l'oseille, à la chaux dans la rhubarbe. L'oxyde d'oxalyle forme avec les bases des sels précieux comme réactifs. Ainsi, l'oxyde d'oxalylo et d'ammonium précipite en blanc les sels de calcium.

L'oxydo d'oxalyle forme, avec l'oxyde de ferricum, un sel incolore soluble dans l'eau; c'est ce qui le fait employer pour enlever les taches d'encre, alors on emploie l'oxyde d'oxalyle et de potassium acide $O^2\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\K\\H\end{matrix}\right.$ (sel d'oseille).

ACIDE TARTRIQUE $= O^2\left\{\begin{matrix}C^4H^4O^4\\H^2\end{matrix}\right.$

§ 2087. On le rencontro dans certains fruits. Ce sont des petits cristaux blancs, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, d'une saveur aigre, agréable.

L'acide tartrique se combine aux bases pour former des sels oxygénés dont le plus important est le bitartrate de potasse $O^2\left\{\begin{matrix}C^4H^4O^4\\K\\H\end{matrix}\right.$ ou crème de tartre. Ce sel se précipite dans les vins pendant ou après leur fermentation. Il est blanc quelquefois coloré en rouge ; pour le décolorer on le dissout dans l'eau, on le fait bouillir avec du noir animal ou de l'argile blanche, on filtre puis on concentre la liqueur; par le refroidissement, le sel se dé- pose en cristaux blancs.

Pour en retirer l'acide tartrique, on le dissout dans l'eau chaude, on lo traite par la craie pulvérisée jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'efferves- cence. On pèse la craie employée pour connaître la quantité do chaux. Il se précipite du tartrate de chaux et il reste dans la liqueur du tartrate neu- tre de potasse. On filtre, on lave le précipité et on traite la liqueur filtréo par du chlorure de calcium, il se produit du chlorure de potassium et un précipité de tartrate de chaux qu'on réunit au premier. On le traite par l'oxyde de sulfuryle en quantité strictement nécessaire pour se combiner à la chaux, on en ajoute un petit excès. Il se dépose de l'oxyde de sulfuryle et de calcium et l'acide tartrique reste en solution ; on le fait cristalliser par évaporation.

ACIDE TANNIQUE $= O^3\left\{\begin{matrix}C^9H^5O^3\\H^3\end{matrix}\right.$

§ 2088. On le rencontre dans presque tous les végétaux et surtout dans l'écorce de chêne et les noix de galle ; on l'appelle communément *tannin.* C'est une poudre jaunâtre, soluble dans l'eau ot l'alcool. Pour le préparer, on place dans une allonge A (fig. 48) contenant un tampon de coton *a*, des noix de galle pulvérisées ot de l'éther du commerce ou bien de l'éther pur mélangée avec do l'eau. L'éther dissout l'acide tannique et filtre à travers

le tampon de coton. Lorsque le liquide qui coule n'est plus coloré, l'opération est terminée. La liqueur se divise peu à peu en 2 couches, la couche inférieure renferme l'acide tannique. On décante la couche supérieure que l'on remplace par de l'éther concentré qui enlève la matière colorante, on agite, on décante de nouveau et on fait cristalliser.

L'acide tannique constitue la base de l'encre ordinaire. On obtient cette dernière en faisant bouillir 1 kilog. de noix de galle pulvérisées avec 15 litres d'eau et on filtre. On ajoute à la liqueur 1/2 kilog. d'oxyde de sulfuryle et de ferrosum avec un peu de gomme arabique ; on agite, le sel de ferrosum absorbe l'oxygène de l'air pour se transformer en sel de ferricum qui produit un précipité noir de tannate de fer qui est l'encre ordinaire.

$$\text{ACIDE GALLIQUE} = O^3\left\{\begin{matrix} C^7H^3O^2 \\ H^3 \end{matrix}\right.$$

§ 2089. Pour le préparer, on fait fermenter, à une température de 20 à 30 degrés, une infusion de noix de galle ; au bout de plusieurs mois, le tannin a disparu, et la matière se recouvre de petites aiguilles blanchâtres d'acide gallique. On reprend la matière par l'alcool bouillant qui ne dissout que l'acide gallique, celui-ci cristallise par refroidissement en longues aiguilles blanches, inodores, d'une saveur astringente, solubles dans 100 parties d'eau froide et 3 parties d'eau bouillante.

Lorsqu'on distille l'acide gallique à une température de 210 à 215 degrés il se décompose en anhydride de carbonyle et en *acide pyrogallique* qui se sublime en cristaux blancs dans le col de la cornue :

$$O^3\left\{\begin{matrix} C^7H^3O^2 \\ H^3 \end{matrix}\right. + O^3\left\{\begin{matrix} C^7H^3O^2 \\ H^3 \end{matrix}\right. = 2\,O,CO + 2\,O^3\left\{\begin{matrix} C^6H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right.$$



GÉNÉRALITÉS.

DE LA CONSTITUTION MOLÉCULAIRE DES CORPS.

§ 2090. La divisibilité est une propriété essentielle de la matière. On peut, par la division mécanique, réduire les corps en parties tellement petites qu'elles échappent à nos sens. Si tenues que soient ces parties, on peut toujours les supposer encore divisibles, et on arrive ainsi à conclure que la matière est divisible à l'infini. Mais tous les phénomènes chimiques semblent prouver qu'il n'en est pas ainsi, et que la plus petite partie des corps, qui puisse entrer en réaction, n'est pas l'infiniment petit. Ainsi, lorsqu'on place un corps soluble dans un liquide, on voit le corps se désagréger, et disparaitre complètement dans la liqueur; si l'on évapore ce dernier, le corps se précipite en affectant, presque toujours, une forme géométrique. Or, si la matière était divisible à l'infini, ou bien la désagrégation du corps devrait se faire instantanément, ou bien le corps demanderait un temps infiniment grand pour se dissoudre. De même, lorsqu'on attaque un corps par un acide, l'action ne s'exerce pas sur toute la masse à la fois, mais elle se fait peu à peu et se continue jusqu'à ce que tout le corps ait disparu. Si la matière était divisible à l'infini, la réaction aurait lieu entre des parties infiniment petites des corps mis en présence, et comme le corps est composé d'un nombre infini de ces parties, il faudrait un temps infiniment grand pour que l'action soit complète. Comme ce temps est limité, on doit nécessairement en conclure que la plus petite quantité des corps qui puissent ainsi se déplacer par l'effet d'une réaction chimique, est une quantité commensurable; c'est là un fait que tous les phénomènes mettent en évidence: peu importe après cela que la matière soit ou ne soit pas divisible à l'infini, il est évident que les actions chimiques ne peuvent se manifester entre des quantités infiniment petites. Les propriétés générales des corps, la porosité, la faculté qu'ils possèdent de se dilater et de se contracter, viennent à l'appui de cette hypothèse.

Citons encore la loi des proportions définies, la loi des équivalents, enfin les phénomènes d'allotropie, d'isomérie et d'isomorphisme. Tous ces phénomènes s'expliquent parfaitement au moyen de la théorie atomique. La combinaison, par exemple, n'est qu'une juxtaposition d'atomes. On se rend aussi compte de la loi des équivalents chimiques, en disant qu'il faut un certain nombre d'atomes d'un corps pour remplacer un nombre déterminé d'atomes d'un autre corps. Enfin un atome d'un corps peut se combiner à 1,2,3,4... atomes d'un autre corps, de là la loi des proportions multiples.

Digitized by Google

C'est à ces parties excessivement petites des corps que l'on a donné le nom d'*atomes*. On ne connait rien quand à la grandeur et à la forme des atomes, mais il nous suffit d'admettre leur existence, pour l'étude des phénomènes. Si les réactions chimiques ne se font pas entre des quantités infiniment petites, mais bien entre des parties commensurables ou atomes, est-ce à dire pour cela que l'atome est indivisible ? Evidemment non. La matière est divisible à l'infini; si petit que soit l'atome il pourrait être divisé si l'on avait des instruments grossissant assez fort pour l'apercevoir; mais ces parties d'atomes ne pourraient pas entrer isolément en combinaison. Il en est des atomes comme des corps simples On a donné le nom de corps simples aux corps qui ne sont formés que d'une seule substance; rien ne prouve que les corps élémentaires connus soient réellement simples, mais on peut dire qu'ils se comportent comme s'ils n'étaient formés que d'un seul corps. Il en est de même des atomes, la matière peut bien être divisible à l'infini, mais les phénomènes physiques et chimiques prouvent que les corps sont composés de parties excessivement petites qui se comportent comme si elles étaient Indivisibles.

On donne le nom de *molécules* à une réunion de plusieurs atomes; si les atomes sont de même nature on obtient la molécule des corps simples, la molécule des corps composés sera formée par la réunion de plusieurs atomes de nature différente. La molécule n'est pas ainsi suffisamment définie, car le nombre d'atomes dont elle se compose n'est pas arbitraire. Nous appelons molécule d'un corps, la plus petite quantité de ce corps qui puisse prendre part aux réactions chimiques. Ainsi, la plus petite quantité de potassium qui intervienne dans les réactions est deux atomes, et sa molécule sera représentée par K,K; le même motif nous fait représenter la molécule de l'eau par OH^2 et non par O^2H^4. De même aussi, la molécule de l'oxyde de sulfuryle sera composée de 1 atome de soufre et 3 atomes d'oxygène et sera représentée par SO^3, cette molécule pourrait être doublée et s'écrire par S^2O^6, mais comme la plus petite quantité d'oxyde de sulfuryle qui entre dans les réactions est représentée par 1 atome de soufre et 3 atomes d'oxygene, la molécule de ce corps doit se formuler par SO^3.

On a donné le nom de *particules*, à la plus petite partie d'un corps que l'on puisse obtenir par la division mécanique.

Les corps, dans leur structure et leur ensemble, sont donc formés par une réunion d'atomes ou de molécules. Mais pour tenir ces atomes ainsi groupés, on doit nécessairement admettre qu'il existe au centre de chacun d'eux une force attractive, c'est cette force qui a reçu le nom de *cohésion*. La force de cohésion est constante pour le même corps, mais elle varie en intensité avec la nature du corps.

Les différents états sous lesquels les corps se présentent, nous obligent à admettre aussi l'existence d'une force répulsive qui contrarie la cohésion. Si la cohésion est forte comparativement à la force répulsive, les atomes prennent une position invariable, et le corps aura une forme déterminée, on dit alors que le corps est *solide*. Si les deux forces s'équilibrent, les

Digitized by Google

atomes n'auront pas de position fixe, ils pourront rouler les uns sur les autres, et le corps pourra prendre toute espèce de forme d'apres le vase qui le contient, dans ce cas le corps est *liquide*. Enfin, la force répulsive pourra avoir une intensité plup grande que la cohésion, et les atomes tendront constamment à se séparer les uns des autres, tels sont les corps gazeux.

On pourra cependant modifier l'équilibre de ces deux forces par la chaleur, le calorique agissant comme une force répulsivo. Ainsi, lorsqu'on chauffe un corps solide, le calorique s'interpose entre les atomes, les écarte et le corps se dilate ; si l'on élève la température, le calorique pourra atteindro une intensité répulsive suffisante pour équilibrer la cohésion et le corps se liquéfie ; enfin, le pouvoir répulsivo du calorique pourra encore s'accroitre, et le corps se réduira en vapeur.

COMBINAISON CHIMIQUE.

AFFINITÉ.

§ 2091. Lorsqu'on met en présence deux corps A et B de nature différente, on remarque que les molécules de chacun de ces deux corps tendent à se réunir pour former un troisième corps C, dans lequel on ne retrouve plus aucune des propriétés de A et de B, il en prend d'autres qui lui sont propres. On a donné le nom de *combinaison chimique* à la réunion de molécules de nature différente. Nous avons dit que cet acte était caractérisé par l'apparition de divers phénomènes physiques, tels que dégagement de chaleur et d'électricité, et quelquefois même émission de lumière.

Pour tenir réunis entr'eux les atomes ou les molécules de nature différente, il faut de toute nécessité admettre l'existence d'une force à laquelle nous avons donné le nom d'*affinité chimique*. L'affinité differe donc de la cohésion, en ce qu'elle agit entre des molécules de nature différente, tandis que la cohésion n'exerce son effet qu'entre des atomes de même nature. Nous pouvons nous représenter l'affinité, dit Berzélius, comme un désir que les corps cherchent à satisfaire, et en vertu duquel ils tendent à se combiner les uns avec les autres, jusqu'à ce qu'ils se trouvent unis dans la proportion dans laquelle ils sont saturés, c'est-à-dire, jusqu'à ce qu'ils perdent leur affinité mutuelle et entrent dans un repos complet. Ainsi, si l'oxygène, le soufre et le baryum se rencontrent peu à peu, ils conservent de la tendance à se combiner, jusqu'à ce qu'ils soient unis dans la proportion qui constitue l'oxyde de sulfuryle et de baryum SO^4Ba^2 ; alors ces corps sont devenus indifférents les uns pour les autres.

L'affinité n'est pas une force constante, elle varie avec la nature des corps qui sont mis en présence ; ainsi, l'oxygène a plus d'affinité pour le soufre qu'il n'en possède pour l'azote. L'affinité entre deux corps varie même suivant les circonstances dans lesquels ils sont placés. Nous allons donc pas-

ser en revue les causes diverses qui pourront modifier l'affinité de deux corps l'un pour l'autre.

§ 2092. A. — Nous venons de dire que la combinaison entre deux corps se faisait toujours jusqu'à ce qu'ils soient saturés l'un de l'autre, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'ils aient perdu leur affinité mutuelle. On a remarqué que, l'affinité entre deux corps variait suivant les proportions dans lesquels ces corps sont combinés. Ainsi, 1 atome de soufre peut se combiner à 2 atomes d'oxygène pour former de l'anhydride de bisulfuryle SO^2; le soufre peut encore prendre un troisième atome d'oxygène pour former de l'oxyde de sulfuryle : mais il ne prend que difficilement ce troisième atome d'oxygène. L'affinité entre ces deux corps diminue au fur et à mesure que le soufre se sature d'oxygène. L'atome de soufre abandonne assez facilement ce troisième atome d'oxygène, tandis qu'il retient plus fortement les deux autres. L'affinité entre le chlore et l'oxygène varie avec les proportions dans lesquelles ces deux corps sont combinés et elle semble augmenter au fur et à mesure qu'ils se saturent.

Ainsi, 2 atomes de chlore peuvent prendre :

1 atome d'oxygène pour former			l'oxyde de chlore Cl^2O
3 atomes	»	»	l'oxyde de bichloryle Cl^2O^3
4 »	»	»	le chloryle Cl^2O^4
5 »	»	»	l'oxyde de chloryle Cl^2O^5
7 »	»	»	l'oxyde de perchloryle Cl^2O^7

Le plus stable de tous ces composés est l'oxyde de perchloryle, c'est-à-dire que l'oxygène est retenu plus fortement par le chlore dans ce composé que dans tous les autres.

Dans l'oxyde de phosphoryle Ph^2O^5, l'affinité entre le phosphore et l'oxygène est bien plus forte que dans l'oxyde de phosphoricum Ph^2O^3.

Dans l'oxyde de ferricum O^3Fe^4, l'oxygène est retenu avec plus de force que dans l'oxyde de ferrosum OFe^2.

En résumé, l'expérience a démontré que : *Lorsque deux corps se combinent en plusieurs proportions pour former plusieurs composés, il en existe toujours un où les deux corps sont retenus plus fortement que dans les autres.*

§ 1093. B. — Si un corps A est combiné avec un corps B, son action sur un troisième corps C sera tout autre que s'il était libre, elle sera moindre et quelquefois nulle.

§ 2094. C. — Deux corps ne peuvent se combiner entr'eux que si la force de cohésion des molécules de l'un ou de l'autre n'est moindre que l'affinité chimique. Pour que deux corps se combinent il faut que leurs molécules soient mobiles, capables de se juxtaposer. Il résulte de ce principe que la principale condition pour former une combinaison, c'est d'anéantir la cohésion de l'un ou de l'autre de ces corps, soit par la chaleur, soit par la dissolution. Ainsi, pour faciliter la combinaison, il faut présenter les corps à l'état liquide ; l'action chimique entre deux corps solides ne peut se pro-

Digitized by Google

duire que si les corps restent en contact, et si le composé obtenu est liquide ou gazeux ; car les particules interposées du nouveau composé entraveraient le progrès de la combinaison et celle-ci resterait imparfaite.

§ 2095. D. — La pression à laquelle sont soumis les corps que l'on veut combiner influe souvent sur la manière dont s'exerce l'affinité d'un corps pour l'autre; cette action est surtout sensible pour les gaz. Par exemple, on favorise la combinaison de l'anhydride de carbonyle avec l'oxyde de carbonyle et de calcium en exerçant une pression de plusieurs atmosphères. Sous l'influence d'une forte pression, l'anhydride de carbonyle peut être retenu en combinaison avec l'oxyde de calcium, lors même qu'une haute température tend à les séparer.

La pression produit quelquefois des effets inverses, c'est-à-dire qu'elle s'oppose aux combinaisons ; c'est ce qui a lieu lorsque deux substances, réagissant l'une sur l'autre à la pression atmosphérique, donnent naissance à des composés gazeux ; si l'expérience se fait sous une pression telle que les composés ne puissent prendre l'état gazeux, les actions chimiques cessent. Ainsi, si l'on renferme dans un tube de verre un mélange d'eau, d'oxyde de sulfuryle et de zinc, le dégagement d'hydrogène cesse lorsque le gaz exerce une pression d'environ 20 atmosphères.

§ 2096. E. — La densité peut aussi enrayer la combinaison. Exemple : si l'on verse dans l'eau, de l'oxyde de sulfuryle plus dense que celle-ci, il la traverse et tombe au fond du vase, il faut l'agitation pour combiner les deux liquides. L'or et le cuivre, dont le premier est plus de deux fois plus lourd que le second, étant fondus ensemble, on ne fera un tout homogène que pour autant qu'on rapprochera leurs molécules par l'agitation.

§ 2097. F. — L'affinité d'un corps pour un autre peut s'accroître par le contact d'un troisième ayant de l'affinité pour le nouveau produit. L'eau n'est pas décomposée par le fer à la température ordinaire, mais si l'on ajoute de l'oxyde de sulfuryle, immédiatement le fer s'unit à l'oxygène de l'eau pour former de l'oxyde de ferrosum qui se combine avec l'oxyde de sulfuryle et l'hydrogène se dégage.

Le contact d'un tiers corps qui ne se combine pas avec le produit formé peut, dans certaines circonstances, augmenter encore l'affinité d'un corps pour un autre. Nous avons vu l'hydrogène se combiner avec l'oxygène par le simple contact de l'éponge de platine. Mais l'expérience prouve que les corps, qui agissent sans prendre part à l'action chimique, peuvent aussi déterminer des décompositions; le platine, l'or très-divisé, décomposent l'eau oxygénée.

§ 2098. G.— L'action de la chaleur sur l'affinité peut être considérée sous deux points de vue :

1°. Par le changement d'état qu'elle fait subir aux corps.

2°. Elle augmente la force répulsive entre les atomes, les éloigne de leur sphère d'activité, et la combinaison est détruite.

1°. La chaleur exalte par elle-même l'action chimique. Nous avons vu que, par le changement d'état qu'elle fait subir aux corps, changement qui

formé peut lui-même se combiner au premier pour en former un troisième. Nous citerons l'oxyde de nitryle tétra-hydrique qui peut être distillé sans se décomposer, et qui abandonne une partie de son oxygène à la température ordinaire lorsqu'on met en sa présence un corps, tels que le zinc, le cuivre et l'argent ; parce que ces corps peuvent former avec l'oxygène un oxyde positif qui se combine à l'oxyde de nitryle non décomposé pour former un sel de nitryle.

M. Henri Sainte-Claire Deville a publié dernièrement une note très-intéressante sur la décomposition des corps par la chaleur.

L'appareil de M. Deville se compose d'un tube de porcelaine qu'on peut chauffer à la température la plus élevée, et qui est traversé dans toute sa longueur par un tube métallique étroit, maintenu à la température ordinaire par un courant d'eau. L'anneau cylindrique, dans lequel circule le gaz mis en expérience, se trouve ainsi composé de deux parois dont les températures peuvent différer de 1500°.

L'anhydride de bisulfuryle, en traversant cet appareil est décomposé à une température d'environ 1200° , il se produit de l'anhydride de sulfuryle et du soufre : l'anhydride de bisulfuryle avait toujours été considéré comme entièrement indécomposable par la chaleur.

A 1500°, M. Deville a obtenu un commencement de décomposition du chlorure d'hydrogène.

Le carbonyle a donné de l'anhydride de carbonyle et du charbon ; c'est là un fait contraire à toutes les observations connues. L'anhydride de carbonyle peut se transformer en carbone et oxygène.

En faisant passer à travers l'appareil un mélange d'azote, d'hydrogène et de chlorure d'hydrogène gazeux dans les proportions nécessaires, M. Deville a obtenu du chlorure d'ammonium.

Il résulte aussi des expériences de M. Deville qu'il se passe, dans les décompositions des corps par la chaleur, des phénomènes analogues à ceux qui se passent dans la vaporisation des liquides. On sait qu'un corps liquide absorbe une certaine quantité de chaleur pour se réduire en vapeur, de même les composés absorbent, pour se décomposer en ses éléments, une quantité de chaleur égale à celle qui a été nécessaire à sa formation.

§ 2099. H. — La lumière peut aussi excercer une certaine influence sur l'affinité chimique, mais son action n'a pas encore été jusqu'ici l'objet d'une étude approfondie. Elle peut, comme la chaleur, favoriser ou contrarier l'affinité.

La lumière, il est vrai, est ordinairement accompagnée de chaleur, et on pourrait se demander si c'est la lumière ou la chaleur qui l'accompagne qui agit, mais les expériences prouvent que la lumière exerce une influence marquée sur la combinaison. Ainsi, si l'on fait dans l'obscurité un mélange à volumes égaux de chlore et d'hydrogène et si l'on expose ce mélange aux rayons solaires, nous avons vu que la combinaison se produisait subitement et avec détonation.

D'un autre côté, nous avons vu que les sels d'argent et les sels d'or étaient

Digitized by Google

décomposés par la lumière en tout ou en partie ; enfin l'oxyde de nitryle perd, à la lumière, une partie de son oxygène pour se transformer en nitryle.

§ 2100. I. — L'électricité peut favoriser ou détruire les combinaisons, suivant qu'elle agit à l'état d'étincelle ou à l'état de courant. L'étincelle électrique produit des effets bien plus puissants que la chaleur, elle peut combiner des corps d'affinité très-faible dont la chaleur ne peut déterminer la combinaison. Ainsi, l'azote ne se combine pas directement à l'oxygène et à l'hydrogène; mais si l'on fait passer une série d'étincelles électriques dans un mélange formé de 2 volumes d'azote et de 5 d'oxygene, ou bien de 2 volumes d'azote et 6 volumes d'hydrogene, il se produit des traces d'oxyde de nitryle ou d'ammoniaque. L'électricité statique détermine aussi la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène, du chlore avec l'hydrogène, etc.

L'électricité dynamique, c'est-à-dire à l'état de courant, détruit au contraire toutes les combinaisons: si l'on soumet à l'action d'un courant électrique un composé formé de 2 ou plusieurs éléments, ces derniers se séparent, et l'on remarque que les uns se dégagent au pôle positif et les autres au pôle négatif. Berzélius suppose que les corps en se combinant prennent l'électricité positive ou négative, et il a divisé les radicaux élémentaires en deux classes : les corps *électropositifs* et les éléments *électronégatifs*. Les corps simples qui appartiennent à la première classe prennent toujours l'électricité positive lorsqu'ils rencontrent des corps simples appartenant à la seconde. Comme les électricités de mêmes noms se repoussent et que les électricités de noms contraires s'attirent, il s'ensuit qu'un corps chargé d'électricité positive se rendra au pôle négatif et un corps chargé d'électricité négative ira au pôle positif. Se basant sur ce fait, Berzélius a sérié les corps simples d'après leurs propriétés électrochimiques.

L'oxygène est le corps le plus électronégatif, il n'est jamais positif relativement à aucun autre, il occupera donc une extrémité de la série. Les métaux alcalins sont au contraire les plus électropositifs et à des degrés peu différents, ils occupent l'autre extrémité de la série en commençant par le potassium ; on a trouvé que les deux métaux découverts depuis lors, le rubidium et le cœsium, sont plus électropositifs que le potassium. Les autres corps de la série varient, ils sont électropositifs par rapport à ceux qui précèdent et électronégatifs par rapport à ceux qui suivent dans la série. Nous avons donné la série électrochimique de Berzélius au § 14.

Cette série n'était plus compatible avec les idées admises aujourd'hui que l'on admet l'eau comme unité de molécule, aussi Gerhardt l'a-t-il modifié, il a laissé l'oxygene à une extrémité. mais au lieu de placer le potassium à l'autre extrémité, il y a mis l'autre élément de l'eau. Nous avons parlé de cette série au § 82 et nous avons dit sur quels principes elle reposait.

Tous les corps composés (oxydes, sulfures, chlorures, etc.), ont été classés, comme nous l'avons dit, suivant une série analogue. Dans la série

Digitized by Google

des oxydes, l'eau et l'oxyde de sulfuryle occupent les extrémités, les autres sont placés à la droite ou à la gauche de la série, suivant qu'ils se rapprochent le plus de l'eau ou de l'oxyde de sulfuryle par ses fonctions chimiques. Nous donnerons à la fin de l'ouvrage un essai de cette échelle des différents corps composés.

§ 2101. K. — L'état le plus favorable à la combinaison est celui qui est désigné sous le nom d'*état naissant*. Les molécules d'un corps sont dites à l'état naissant au moment où elles se séparent d'une combinaison, alors que la force de cohésion n'a pas encore eu le temps d'agir et de les réunir. La cohésion étant nulle et n'étant plus là pour contrarier l'affinité, on conçoit que les molécules sont bien plus aptes à entrer en combinaison; aussi voyons-nous des corps, qui ne se combinent dans aucune circonstance, se combiner lorsque leurs molécules se rencontrent à l'état naissant; on peut dire, en général, que tous les corps se combinent à l'état naissant.

Ainsi, le chlore et l'oxygène, qui ne se combinent pas, se combinent lorsqu'ils se rencontrent à l'état naissant, par exemple, lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée de potasse. Le chlore ayant plus d'affinité pour le potassium que l'oxygène, élimine celui-ci pour former du chlorure de potassium; l'oxygene, au sortir de sa combinaison avec le potassium, est à l'état naissant et se combine au chlore, de manière à produire la double décomposition suivante :

$$6\,Cl,Cl \;+\; 5\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. \;=\; 10\,Cl,K \;+\; O\left\{\begin{matrix}ClO^2\\ClO^2\end{matrix}\right.$$

L'oxyde de chloryle forme alors un sel avec l'oxyde de potassium :

$$O\left\{\begin{matrix}ClO^2\\ClO^2\end{matrix}\right. \;+\; O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. \;=\; 2\,O\left\{\begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\right.$$

Nous avons vu se combiner, dans de telles circonstances, l'azote et l'hydrogène; nous avons vu même l'hydrogène à l'état naissant se combiner avec plusieurs métaux positifs.

§ 2102. L. — Enfin, il existe une dernière influence, c'est celle que l'on attribue à la force vitale. Il est clair que d'importantes réactions chimiques s'exercent incessamment chez les êtres vivants, telle est la respiration; la vie n'en est pas moins un puissant antagoniste de l'affinité. Tant que la vie existe, les éléments qui constituent les matières organiques sont maintenus par elle dans un état d'équilibre qui les met à l'abri de l'action chimique qui tend à les ramener à la nature inorganique. Dès que la vie a disparu, l'affinité reprend immédiatement toute son énergie et les phénomènes de décomposition ne tardent pas à se manifester.

Digitized by Google

DE LA FORCE QUI PRODUIT LA COMBINAISON.

§ 2103. Lorsque deux molécules de nature différente se combinent et restent combinées, il faut bien admettre que ce phénomène s'est produit en vertu d'une force attractive qui s'exerce entre ces deux molécules; cette force nous l'avons appelée *force d'affinité*. Mais quelle est la nature de cette force? Toutes les théories publiées jusqu'aujourd'hui sont encore bien incomplètes, et si quelques-unes expliquent un grand nombre de faits, elles sont impuissantes dans beaucoup de cas et même elles sont en contradiction avec certains résultats de l'expérience. Tous les chimistes sont d'accord sur un fait, c'est que la force d'affinité est une force électrique; mais comment agit cette force, c'est ce que la science n'a pas encore pu dévoiler; et depuis l'admirable théorie électrochimique de Berzélius, on peut dire que la science n'a plus fait un pas à cet égard. Ce fut Lavoisier qui jeta les bases de la combinaison chimique, en prouvant que la combustion consistait dans la combinaison de l'oxygène avec le corps combustible, accompagnée du phénomène de l'ignition. Mais, comme on admettait que la lumière et le calorique étaient des substances différentes, la théorie de Lavoisier n'expliquait pas le phénomène lumineux qui accompagne toujours la combustion. Pour combler cette lacune,Green admit que la lumière était un corps matériel qui, combiné aux corps, les rendait combustibles, et que pendant l'oxydation des corps elle se dégageait et se combinait avec le calorique émis par l'oxygène absorbé.

On chercha aussi à expliquer le dégagement de chaleur, en supposant que la chaleur spécifique du produit de la combustion était inférieure à la somme des chaleurs spécifiques des corps entrés en combinaison, et que l'excédant de chaleur se dégageait. Mais on trouva bientôt que c'était là une erreur grave, que beaucoup de corps composés possédaient un calorique spécifique plus considérable que la somme des chaleurs spécifiques de ses constituants, et qu'alors, au lieu d'avoir un dégagement de chaleur, il devrait se produire du froid. On démontra bientôt aussi que ce dégagement de lumière et de chaleur ne se produisait pas seulement par la combinaison seule de l'oxygène avec les corps combustibles, mais que ces phénomènes se produisaient aussi lors de la combinaison des autres corps entr'eux, par exemple dans la combinaison du soufre avec les métaux.

Plus tard, Berzélius frappé de l'analogie qui existait entre la lumière produite par les combinaisons et le feu produit par la décharge électrique, fut porté à considérer la combinaison comme une action électrique. Nous allons passer en revue les différentes hypothèses qui ont été émises sur la nature de la force qui détermine la combinaison.

§ 2104. L'hypothèse première était l'existence d'une force dont on ne définit pas la nature, analogue à la force de cohésion et qui n'en diffère dans ses effets que parce qu'elle s'exerce entre des molécules de nature différente. On admet donc que les atomes, quelle que soit leur nature,

Digitized by Google

exercent les uns sur les autres une attraction qui ne devient sensible qu'à des distances inappréciables ; que cette attraction, désignée sous le nom d'affinité, varie en intensité avec la nature des atomes. Mais on admet aussi que les effets de cette force sont souvent renforcés ou annulés par l'influence d'autres forces qui la secondent ou la contrarient ; ces forces, joignant leur action à celle de l'affinité, si elles agissent dans le même sens, pourront déterminer des combinaisons que l'affinité seule n'aurait pu produire ; et si elles agissent en sens contraire, elles pourront diminuer ou même empêcher l'effet de l'affinité. C'est ainsi qu'on explique les modifications que la cohésion, la densité, le calorique, l'électricité et la force vitale apportent dans les effets de l'affinité Les explications suivantes le prouvent.

Puisque les combinaisons s'effectuent toujours entre les molécules des corps, il est évident que deux corps solides pourront difficilement se combiner. En effet, quelque soin que l'on apporte à les réduire en poussière aussi fine que possible, ils ne seront jamais amenés à l'état moléculaire. La force de cohésion s'opposera donc toujours au rapprochement de leurs atomes respectifs sollicités par la force d'affinité, et la combinaison ne pourra avoir lieu. Ainsi, pour que deux corps solides puissent agir chimiquement l'un sur l'autre, il faut détruire ou diminuer leur cohésion, c'est ce que fait le calorique, et c'est ce qui explique pourquoi les corps fondus ou les corps liquides se combinent plus facilement. Mais si la force de cohésion est un obstacle souvent insurmontable à la combinaison, la force répulsive, que le calorique exerce avec le plus d'intensité dans les fluides élastiques, peut aussi contrarier les effets de l'affinité qui tend à rapprocher leurs atomes. La manière d'agir du calorique sur les atomes des corps nous fournit donc un moyen de diminuer ou de détruire la force de cohésion des corps solides ; mais en s'introduisant entre les atomes des composants, il peut aussi les écarter et affaiblir peu à peu la force d'affinité qui les tenait réunis ; enfin, lorsqu'il parvient à les pousser hors de leur sphère d'activité, la substance se trouve décomposée.

Puisque l'affinité n'agit que par contact, on conçoit aisément que la différence de densité des corps peut être un obstacle à leur combinaison.

La pression, qui agit en sens inverse du calorique, pourra maintenir l'affinité et s'opposer à la décomposition.

L'action de l'électricité consiste dans l'élévation de la température qu'elle produit. L'étincelle électrique agit donc comme la chaleur. Mais l'électricité peut encore agir autrement ; on conçoit, en effet, que des molécules qui seraient électrisées de la même manière doivent se repousser et par conséquent ne point se combiner, tandis que des molécules possédant l'électricité contraire s'attireront et se combineront facilement. L'électricité voltaïque, se propageant d'une molécule à l'autre, leur communique évidemment, en les électrisant elles-mêmes, des propriétés répulsives ou attractives qu'on peut mettre à profit soit pour opérer leur combinaison, soit pour opérer leur séparation. Ainsi, beaucoup de combinaisons peuvent

Digitized by Google

être empêchées par l'effet d'un courant voltaïque faible, témoin le cuivre et le fer préservés de l'oxydation par leur contact avec le zinc. D'autres combinaisons peuvent être déterminées par le même agent dans des circonstances analogues, témoin le fer dont l'oxydation se trouve accélérée par son contact avec un corps électro-négatif.

Quant aux modifications de l'affinité par le simple contact, on ignore en vertu de quelle force elles ont lieu.

Les rayons solaires étant toujours associés à des rayons calorifiques, on attribue l'effet de la lumière à celui de la chaleur qu'elle renferme.

Au premier abord, la théorie que nous venons d'exposer paraît etretrès-satisfaisante, parce qu'elle explique un assez grand nombre de faits, mais un examen attentif ne tarde pas à signaler d'autres faits qu'elle n'explique point. Ainsi, d'après cette hypothèse, la chaleur favoriserait la combinaison, en affaiblissant la cohésion, en donnant aux molécules la mobilité qui leur est nécessaire pour se juxtaposer. Mais il existe des cas où l'influence du calorique ne peut s'expliquer par l'effet mécanique qu'il exerce entre les atomes. Que l'on approche, par exemple, un corps enflammé d'un mélange formé de 1 volume d'oxygène et de 2 volumes d'hydrogène, les deux gaz se combinent à l'instant en formant de l'eau qui se dépose sur les parois du vase qui contient le mélange. Quelle est donc, dans cette circonstance, l'influence de la chaleur? Elle n'a pu qu'écarter les molécules, agir en sens inverse de l'affinité, car la cohésion est nulle dans les gaz. Le chlore et l'hydrogène se combinent dans les mêmes circonstances. Si l'on met en présence du mercure et du soufre à la température de la fusion de ce dernier (111°), la combinaison ne se fait que très-lentement, tandis qu'elle devient rapide dès qu'on arrive à un certain degré de chaleur au-dessus de 111°. Les molécules de mercure et de soufre, dans les circonstances que nous venons de citer, jouissaient cependant de la mobilité voulue et la combinaison ne s'est produite qu'à une température plus élevée. Le mercure reste au contact de l'air sans subir d'altération sensible, mais lorsqu'on le chauffe à une température voisine de son point d'ébullition, il se combine à l'oxygène de l'air. Tous ces exemples tendent à démontrer que la chaleur n'agit pas seulement en affaiblissant la cohésion, mais qu'elle peut exalter l'affinité au point d'augmenter son énergie. Mais comment produit-elle cette exaltation? C'est ce que la théorie que nous venons d'énoncer ne peut expliquer.

La lumière se trouvant généralement associée au calorique, on pourrait rapporter à ce dernier l'influence qu'elle exerce dans les combinaisons. Mais on peut séparer la lumière du calorique, et on observe alors que la lumière ainsi isolée exerce encore, dans certains cas, une influence chimique. Cette théorie n'explique pas non plus pourquoi le courant électrique sépare tous les corps combinés et détruit leur force de combinaison. Si cette dernière est une force particulière indépendante de l'état électrique des atomes ou des molécules, pourquoi est-elle toujours détruite par le courant électrique, et pourquoi les corps séparés reprennent-ils leurs tendances

électriques primitives qui, dit-on, se sont neutralisées dans l'acte de combinaison? Enfin pourquoi les corps s'unissent-ils donc atomiquement? Passons maintenant à l'explication que cette théorie donne des phénomènes physiques qui accompagnent les combinaisons. Les partisans de cette doctrine avaient d'abord admis que le dégagement de chaleur et de lumière, que l'on observe dans les combinaisons, était dû à la conversion du calorique latent en calorique sensible, lorsque le volume du composé était moindre que la somme des volumes des composants. Mais l'expérience vient démontrer que le dégagement de chaleur et de lumière se produit sans qu'aucune condensation ait lieu, et dès lors on dut chercher une autre explication.

On admit que les atomes se constituaient au moment du contact dans des états électriques de nature contraire, et qu'au moment où la combinaison avait lieu, la réunion des deux électricités donnait naissance à l'apparition du feu. Le feu électrique est du reste analogue à celui que produisent les combinaisons, et rien de plus naturel que d'attribuer à la réunion des électricités de noms contraires que prennent les corps au moment de se combiner, la cause primitive de la chaleur qui se manifeste dans cette circonstance.

Ainsi donc, les chimistes qui admettent que l'affinité est une force particulière admettent aussi des rapports électriques dans les corps au moment où ils se combinent. Ce sont ces électricités opposées, qui se neutralisent pendant la combinaison, qui développent la chaleur et la lumière ; mais c'est l'affinité qui tient réunis les atomes combinés.

Volta avait observé que deux métaux mis en contact deviennent électriques, et que c'est à cette cause que sont dûs les phénomènes de la pile électrique.

Davy avait remarqué que les corps. qui ont le plus d'affinité l'un pour l'autre, développent de l'électricité par leur contact et en quantité d'autant plus forte que leurs affinités sont plus grandes. Il avait remarqué en outre que la température, qui augmente l'affinité, accroît également l'intensité de l'état électrique dans les corps qui se touchent. D'après lui, une attraction générale dans les particules des corps lie les atomes homogènes ; c'est elle qui produit la cohésion. Mais le contact de deux corps étérogènes développe une force nouvelle, l'électricité qui tend à isoler les molécules similaires et à rapprocher les molécules de nature différente. Plus les corps sont de nature opposée, et plus l'électricité qu'ils dégagent est forte; plus la température est élevée et plus leur pouvoir électrique est intense. Or, il arrive un moment où la force d'attraction, produite par les électricités, l'emporte sur la cohésion, dès lors les molécules similaires se quittent et les molécules dissemblables se réunissent, la combinaison a lieu. Une fois ce résultat obtenu, le rôle de la force développée par le contact se trouve accompli et la matière rentre dans les lois de l'attraction générale. Voici un exemple où cette théorie de Davy se peint dans toute sa netteté : Si l'on prend du soufre et du cuivre qui, l'un et l'autre, renferment les deux fluides neutralisés; si on les rap-

proche, les deux fluides se partagent inégalement, le fluide négatif se porte en excès sur le soufre, et l'autre se condense dans le cuivre. Si l'on élève la température, les deux fluides se manifesteront de plus en plus, le soufre devient plus négatif et le cuivre plus positif. Enfin, si l'on continue à chauffer, il arrive un instant où les électricités, accumulées sur les deux corps mis en présence, acquièrent une tension si forte, qu'elles se réunissent, alors le feu éclate et la combinaison s'opère avec dégagement de chaleur et de lumière. Au reste, Davy avait reconnu qu'en chauffant ensemble un plateau de cuivre et un plateau de soufre, ils se constituent dans des états électriques différents, et en examinant leurs électricités à mesure que la température s'élève, il reconnut qu'à 100° elles étaient déjà capables d'affecter les feuilles d'or de l'électroscope. Son énergie devient encore plus grande à mesure que le soufre approche du point de fusion, mais au-delà de ce terme les effets électriques disparaissent et la combinaison a lieu. Cette théorie se prête également bien aux idées d'ensemble et de détail. Ainsi on se rend bien compte de la production de chaleur et de lumière. On conçoit pourquoi les corps les plus dissemblables sont les plus disposés à se combiner. Mais elle a contre elle une difficulté radicale, c'est que, suivant cette théorie, tout signe d'électricité disparait dès que l'action chimique commence, de sorte qu'on ne voit pas la cause qui tient les molécules accolées les unes aux autres après la combinaison. Davy n'explique pas la permanence de la combinaison, il se rend bien compte de l'attraction que les corps exercent entr'eux à une certaine distance, et du feu que cette union produit, mais il ne nous dit rien sur la force qui tient les corps unis aussi énergiquement lorsque l'état d'opposition électrique est détruit. Les physiciens font à cette théorie une autre reproche, c'est que d'après les idées de ce savant l'état électrique se développerait au contact, tandis qu'ils regardent le contact comme incapable de déterminer par lui-même aucun signe d'électricité, ils prétendent que les corps en contact n'en développeraient jamais s'il n'y avait en même temps action chimique.

§ 2105. Ampère a cherché à expliquer pourquoi les atomes étérogènes restent accolés les uns aux autres dans les combinaisons et en vertu de quelle force le contact est maintenu. Ce savant admet que les molécules des corps sont dans un état électrique permanent dépendant de leur nature, c'est-à-dire que les atomes possèdent chacun une électricité propre, constante, qu'ils ne peuvent perdre sans cesser d'exister. Comme ces molécules électrisées ne peuvent rester inactives vis-à-vis des corps permanents, Ampère admet que leur électricité réagit sur celle de l'espace, attire celle de nom contraire et repousse l'autre, de manière que les molécules sont transformées en véritable bouteille de Leyde. Ceci étant admis, lorsque deux molécules seront éloignées, leurs atmosphères resteront en place, mais si on les rapproche suffisamment leurs atmosphères se combineront et reproduiront du fluide naturel. Si l'une et l'autre molécule sont fortement électrisées, leurs atmosphères électriques seront très-étendus ou très-denses, et leur combinaison produira non-seulement de la chaleur, mais

Digitized by Google

encore do la lumière. Les atmosphères étant détruits, les molécules restent combinées en vertu de l'attraction de leurs électricités contraires, de la même manière que deux feuilles de papier électrisées différemment restent accolées l'une à l'autre. Dans la théorie d'Ampère, il y aurait dans la combinaison chimique deux mouvements attractifs distincts, celui qu'exercent les atmosphères l'uno sur l'autre, et celui qui est dû à l'action des molécules elles-mêmes. La première n'est qu'un mouvement transitoire, la deuxième un phénomène permanent. Cette théorie rend parfaitement compte des phénomènes physiques qui accompagnent la combinaison, ainsi que de la permanence de celle-ci. Voyons maintenant comment elle explique la décomposition par la pile. Pour séparer les molécules réunies, il suffit de leur restituer les atmospheres électriques qu'elles ont perdues ; eh bien, dit Ampère, c'est précisément ce que fait la pile, et des qu'elle les a entourées d'une quantité d'électricité suffisante, la combinaison est détruite et les éléments sont repoussés. Supposons qu'on plonge les deux pôles d'une pile dans l'eau, il est évident que les molécules voisines do chaque pôle se placeront do manière á présenter les atomes positifs au pólo négatif et les atomes négatifs au pôle positif ; on pourra donc se figurer une file de molécules allant d'un pôle à l'autre et disposée comme l'indique la fig. 49. Il est clair qu'au moment où la molécule d'oxygène, qui touche le pôle positif, aura pris l'électricitó nécessaire pour se constituer un atmosphère suffisant, elle repoussera et sera repoussée par les deux molécules d'hydrogène avec lesquelles elle était combinée, et, devenue libre, elle se dégagera. Il en sera de même des molécules d'hydrogène á l'autre pôle. Nous aurons donc une file de molécules qui, après la mise en liberté des atomes d'oxygène et d'hydrogène, sera représentée par la fig. 50. Mais cet état ne pourra durer qu'un instant très-court, les atomes d'hydrogène seront repoussés par le pôle négatif qui attire les molécules d'hydrogène. Ces deux circonstances suffisent pour rompre l'équilibre, de manière que la disposition restante est représentée par la fig. 51. Mais cet état de choses ne pourra durer qu'un moment à cause de l'influence des pôles, les molécules d'eau feront une demi-révolution pour reprendre la position indiquée fig. 52, et ce phénomène se reproduira tant qu'il y aura de l'eau à décomposer.

La théorie d'Ampère s'accorde donc, jusqu'ici, très-bien avec l'observation, mais il y a un grand nombre de faits avec lesquels elle est tout-à-fait en opposition. Ainsi, par exemple, le soufre se combine avec le cuivre, il est à son égard électro-négatif et on doit donc admettre que l'électricité négative est inhérente à ses molécules; comment concevoir alors la combinaison de ce même corps (soufre) avec l'oxygène vis-à-vis duquel il est électro-positif. La théorie d'Ampère so trouve en défaut pour expliquer cette anomalie.

§ 2106. Berzélius a très-bien compris que l'on ne pouvait admettre dans les atomes une électricité constante, aussi s'est-il fait une toute autre idée de la constitution des corps. On sait que la tourmaline, lo topaze et beaucoup d'autres substances prennent des pôles électriques semblables aux

Digitized by Google

pôles magnétiques d'un aimant. Si l'on coupe la tourmaline en plusieurs morceaux, chaque morceau possèdera aussi deux pôles électriques; en continuant cette division par la pensée, on pourra admettre que les atomes de la tourmaline possèdent la polarité électrique. Voilà l'idée qui a guidé ce savant dans la conception de sa théorie.

Pour ce savant, la matière jouit de la polarité électrique, c'est-à-dire que les atomes tant simples que composés sont électro-polaires, ou en d'autres termes, qu'ils présentent deux faces douées d'électricités différentes.

Il admet en outre que la polarité des atomes ne leur appartient pas originairement; qu'arrivés au zéro absolu, à l'absence de toute chaleur, les atomes sont dépourvus de toute polarité électrique; mais que la chaleur développe la polarité qui s'accroît à mesure que la température s'élève.

De même que l'un des pôles d'un aimant peut être plus fort que l'autre, dit Berzélius, dans la plupart des atomes l'un des pôles est doué d'une force prépondérante dont l'intensité varie avec la nature des corps; en d'autres termes, l'un des fluides est concentré à une extrémité polaire, tandis que l'autre est répandu sur une plus grande masse de matière. Il cite à l'appui l'expérience suivante : Si l'on fait passer la vapeur de potassium enflammée entre les boutons de deux conducteurs dont l'un reçoit l'électricité du plateau et l'autre l'électricité du frottoir d'une machine électrique, on remarquera que cette vapeur ne s'élève pas verticalement, mais qu'elle est attirée par le bouton chargé d'électricité négative et qu'elle s'y dépose. Si, au contraire, on fait brûler du phosphore, on voit que la vapeur formée d'anhydride de phosphoryle, corps fortement électro-négatif, est attiré par le bouton positif. Il est donc évident que les atomes d'oxyde de potassium et d'anhydride de phosphoryle possèdent, le premier la polarité électro-positive, le second la polarité négative. Les corps dans lesquels le pôle positif est prédominant sont appelés *corps électro-positifs*, ils se dirigent dans le courant vers le pôle négatif; les corps dans lesquels le pôle négatif domine se rendent au pôle positif et sont appelés *corps électro-négatifs.*

Le degré de polarité d'un corps n'est pas une quantité constante, il dépend beaucoup de la température par laquelle il s'accroît. Un corps doué d'une grande polarité peut, par le seul contact, faire naître la polarité opposée dans le corps moins polaire. Ainsi, dit Berzélius, le zinc et le cuivre sont tous deux des corps électro-positifs. Mais le zinc étant plus électro-positif que le cuivre, développe par le contact une polarité négative dans ce dernier, et, quand ils sont mêlés à l'état de fusion, ils se combinent avec dégagement de chaleur. La tendance de réunion est le résultat des rapports électriques dans lesquels se trouvent les atomes; ces atomes s'attirent par les pôles prédominants opposés, et, arrivés à un état de mobilité suffisante, ils se juxtaposent et se retiennent avec une force de même nature que celle qui fait adhérer deux aimants par leurs pôles opposés. Lorsqu'un atome se réunit avec plusieurs atomes doués d'une électricité prédominante opposée, la polarité de ces atomes fait naître, dans l'atome

avec lequel ils se combinent, un nombre d'axes polaires égal aux leurs, soit que ces axes se coupent, soit que du côté libre ils coïncident en un seul point polaire.

La polarité des corps composés repose sur celle des éléments. Si ceux-ci sont électro-positifs, la combinaison le sera aussi ; s'ils sont électro-négatifs, la combinaison le sera également. L'expérience prouve que deux atomes fortement électro-positifs donnent, avec un atome fortement électro-négatif, un composé électro-positif. Ainsi, deux atomes de potassium et un atome d'oxygène donnent de l'oxyde de potassium composé électro-positif. La combinaison devient de plus en plus négative par l'addition de plusieurs atomes électro-négatifs.

Un atome faiblement électro-positif, on s'unissant avec un atome fortement électro-négatif, donne une combinaison électro-négative, et réciproquement.

Si les électricités polaires peuvent se neutraliser complètement, le composé n'exerce plus aucune réaction électro-chimique, ce sont les composés que Berzélius appelle *indifférents*. Ces corps peuvent alors jouer le rôle de corps simples et, par leur contact avec un corps doué d'une grande polarité, ils prennent une polarité qui leur est propre ; ce sont les corps que nous avons désignés sous le nom de *radicaux composés*.

Le développement de chaleur qui accompagne toute combinaison chimique est le résultat de la combinaison des électricités opposées. L'électricité dont il s'agit ne saurait être celle des pôles opposés et réunis, parce qu'alors la cause de la combinaison persistante serait supprimée. Nous ignorons, dit Berzélius, si cette électricité pourrait être celle des pôles libres, dans ce cas, l'électricité des pôles réunis se comporterait comme l'électricité des armatures de l'électricité d'un gâteau de résine, ou comme les corps que l'on désigne en physique sous le nom d'*unipolaires*.

La température produite par la combinaison chimique correspond au degré de tendance de combinaison des corps qui s'unissent, c'est-à-dire qu'elle est proportionnelle au degré de leur opposition polaire.

Quand un corps est éliminé d'une combinaison par un corps de polarité électrique de même nom mais plus forte, il se manifeste encore une élévation de température, mais elle ne répond pas à celle que ce dernier corps aurait développé dans le cas où il se serait combiné avec un autre corps libre doué de propriétés opposées. Cette température est seulement proportionnelle à l'excès de polarisation que les corps, qui se substituent, possèdent relativement à celui qui est déplacé. Ce dernier s'obtient alors dans l'état électrique qui lui est propre et qu'il possédait avant la combinaison.

Le degré de tendance que possèdent les corps à la réunion ne dépend pas uniquement de leur polarité spécifique, mais encore de l'intensité de la polarité en général ou de la capacité de polarisation. Ainsi, certains corps sont susceptibles d'une plus grande polarisation que d'autres, et doivent par conséquent avoir une plus grande tendance à neutraliser l'électricité

Digitized by Google

qui est divisée dans leurs pôles ; c'est ce qui nous explique pourquoi l'oxygene et le soufre, qui sont rangés dans la série électro-négative, se combinent d'une manière beaucoup plus intense que l'oxygène et le cuivre, quoique ce dernier soit électro-positif.

De tout ce qui précède, il résulte, d'après les vues de Berzélius, que toute action chimique est dans le principe un phénomène électrique dépendant de la polarité des atomes. Lorsqu'on met l'oxygène et l'hydrogène dans les circonstances favorables à leur combinaison, les atomes de l'un ou l'autre gaz agiront par leurs pôles qui se réuniront en sens inverse, c'est-à-dire que les pôles positifs de l'hydrogène se tourneront du côté des pôles négatifs de l'oxygène. Mais comme ces atomes sont des conducteurs polaires, qu'ils ne peuvent abandonner que l'électricité d'un de leurs pôles, d'un côté les électricités contraires se réuniront, de l'autre les électricités en présence et l'électricité contraire se conserveront intactes ; la réunion des premières développera de la chaleur et de la lumière, l'influence réciproque des autres maintiendra les atomes combinés.

Voyons maintenant si la théorie de Berzélius explique d'une manière satisfaisante les différents faits observés dans les actions chimiques.

Dans la doctrine que nous examinons, l'affinité d'un corps pour un autre, ou plutôt sa tendance à l'union, est le résultat des rapports électriques dans lesquels se trouvent les atomes. Or, si cela est vrai, nous devons observer que le corps le plus électro-négatif se combinera avec le corps le plus électro-positif qu'il rencontrera, et l'expérience prouve en effet que le potassium et l'oxygène se combinent avec une force plus grande que celle qui maintient toute autre combinaison, et cette force d'union ne peut être vaincue que par la force d'un courant électrique énergique ou par l'action simultanée de plusieurs agents. La théorie de Berzélius nous explique donc parfaitement comment il y a des combinaisons énergiques, pourquoi les corps ne se combinent pas indifféremment entr'eux, comment il existe des combinaisons faibles.

Cette théorie nous explique encore tous les phénomènes que l'on attribuait à l'affinité élective. En effet : lorsque la combinaison A B, par exemple, est décomposée par le corps C, qui a une plus grande affinité pour A que B, il faut que C ait une plus grande intensité de polarité que B, ce qui produit une plus parfaite neutralisation entre A et C qu'entre A et B, laquelle peut être accompagnée d'une température si élevée, que le feu se manifeste et que B reparait avec toute sa polarité primitive qu'il recouvre par la combinaison de A et C.

Cette théorie nous fait comprendre ce que c'est que l'indifférence chimique, c'est-à-dire la propriété que possèdent certains corps de n'entrer en combinaison avec aucun autre. L'indifférence électro-chimique a lieu en effet lorsque tant de corps se sont combinés ensemble, qu'il en est résulté une parfaite neutralisation, alors toute réaction chimique cesse à l'égard des corps qui tendaient à se combiner avec les corps composés.

Cependant des causes accessoires peuvent agir en même temps que la

polarité électrique et diminuer, annihiler, augmenter la tendance de combinaison d'un corps pour un autre. Pour qu'une combinaison entre des atomes polarisés s'effectue, il faut qu'au moins los atomes d'un corps soient mobiles et puissent, avec facilité, tourner leurs pôles opposés vers ceux des autres. C'est pour cela quo la combinaison ontre deux corps solides se fait rarement, tandis qu'elle se fait avec une grande facilité entre deux liquides. On conçoit aisément que des corps n'aient point d'action les uns sur les autres à la température ordinaire ou à une température peu élevée, tandis qu'ils réagissent vivement à des températures élevées et forment des combinaisons très-stables, c'est que l'intensité de polarisation nécessaire pour leur combinaison n'est produite qu'à une températuro élevée.

Comme tout atome polarisé doit avoir uno sphère d'activité proportionnée à l'intensité de la polarisation, il s'ensuit qu'il ne peut y avoir combinaison que dans cette sphère, et que, si par des causes quelconques, les particules polarisées sont séparées par une trop grande distance, l'effet réciproque diminue au point de perdre leurs actions chimiques. C'est ainsi, par exemple, que les corps gazeux ont besoin, pour se combiner, de l'aide du calorique qui exalte leur polarité et augmente leur sphère d'activité. Quant aux décompositions produites par le calorique, on peut admettre que, dans certaines circonstances, le calorique cesse de se montrer comme calorique et parait comme des électricités séparées dont chacune, se portant sur un élément, rend aux atomes leur premiere polarité.

Quant aux composés inorganiques qui jouissent de la propriété de se décomposer par la chaleur avec détonation (or ot argent fulminant), on remarque que ces combinaisons sont toujours formées par une faible polarité électrique, qui agit à des températures peu élevées et composées d'éléments dont deux pour le moins ont une grando capacité de polarité électrique ; lorsqu'elles sont échauffées, elles acquièrent cette plus grande polarisation, les pôles électriques des molécules se placent réciproquement l'un près de l'autre, il s'opère une plus forto détonation, le feu éclate et les corps se décomposent à l'instant. Malheureusement, les phénomènes analogues produits par la décomposition de l'eau oxygénée, les chlorure, bromure et iodure d'azote n'ont pas encore reçu d'explication satisfaisante.

L'influence que produit sur l'action chimique l'état naissant et la présence d'un corps qui prend part à la combinaison, s'explique très-facilement d'après cette théorie. Ainsi, l'état naissant, qui est l'instant où les atomes arrivent sur les lames décomposantes, c'est-à-diro où les molécules jouissent de leurs propriétés électriques, doit nécessairement favoriser la combinaison; il en est de même de la présence d'uno forte polarité d'un autre corps pour un troisième. Ainsi, l'oxygène et le cuivre ne se combinent pas à la température ordinaire ; mais si l'on humecte le cuivre avec une dissolution acide, elle détermine ou exalte sa polarité positive et l'oxygène se combine au cuivre.

Digitized by Google

Quant à l'action que produisent certains corps par leur contact et sans prendre part à l'action chimique, ces phénomènes que l'on attribue à la force catalitique, ils sont encore inexpliqués. D'après les idées que nous venons d'énoncer, il est évident que la force catalitique agit principalement sur la polarité des atomes qui est augmentée, diminuée ou changée par elle.

En résumé, on voit que les principaux phénomènes chimiques reçoivent une explication simple et claire dans la doctrine électro-chimique de Berzélius, et si quelques points sont encore obscurs, on doit le reconnaître, aucune théorie ne lie mieux entr'eux les faits connus. Cette doctrine n'est cependant pas généralement admise, et on lui a fait des objections que nous allons rapporter.

On a objecté contre l'idée de polarité des atomes, que les atomes des corps simples étant supposés sphériques, et une sphère n'offrant aucune direction qui pourrait de préférence devenir la direction de la polarisation, il s'ensuivrait que les atomes élémentaires et par suite aussi les atomes composés ne pourraient être supposés polaires. On pourrait dire avec autant de raison que les atomes ne peuvent guère être sphériques par cela même qu'ils paraissent polaires. Mais l'une de ces propositions est une conséquence de l'autre, la polarité n'est liée à aucune forme particulière, à aucune direction relative à la forme, de sorte que l'idée d'une sphère électro-polaire n'implique pas une impossibilité ni une contradiction.

On a dit aussi : puisqu'il est démontré que les effets électriques de la tourmaline cessent lorsque la température reste stationnaire, on ne pourrait pas admettre que la combinaison chimique fût déterminée par la polarité, puisque celle-ci cesse si la température reste stationnaire.

On a encore reproché à la doctrine de Berzélius de considérer l'électricité comme force première et universelle de l'action chimique, et d'admettre cependant une deuxième force la cohésion.

Le reproche le plus fort que l'on ait fait à cette théorie, c'est d'être en désaccord avec la loi des décompositions par substitutions. Ainsi l'oxyde d'acétyle ($C^4H^6O^3$) mis en contact avec du chlore sec à la lumière directe, perd tout son hydrogène qui est remplacé par la même quantité de chlore de manière que l'on a $C^4Cl^6O^3$. Cette objection n'est plus fondée aujourd'hui que l'on admet l'existence de deux catégories de composés savoir : des composés qui ne fonctionnent jamais comme corps simples et dont les propriétés chimiques sont une conséquence de la nature et du groupement de leurs molécules constituantes ; d'autres qui, quoique composés, ne fonctionnent pas comme tels, mais se comportent dans les réactions comme des corps simples, ce sont les radicaux composés : tels sont, par exemple, les radicaux nitryle (AzO^4), sulfuryle (SO^2), etc. On peut admettre que les radicaux composés, à l'instar des radicaux simples, possèdent un état électrique spécial, indépendant de celui de leurs éléments.

La théorie électro-chimique de Berzélius est en parfait accord avec la théorie des doubles décompositions, des échanges qui s'opèrent entre les

Digitized by Google

radicaux tant simples que composés de deux corps différents. En effet, supposons que l'on fasse réagir un corps A,B composé des deux radicaux A et B, sur un corps C,D. Il pourra s'exercer un échange entre les radicaux B et D pour former les corps A,D et C,B, si la polarisation électrique est mieux neutralisée dans ces dernières combinaisons que dans les premières.

THÉORIE DU DUALISME.

§ 2107. Les expériences et les décompositions chimiques des différents composés présentent toujours cette particularité, de s'effectuer entre deux parties distinctes jouissant de propriétés opposées et qui, réunies par la force de combinaison, représentent le même composé. Tout composé chimique est donc, d'après cela, formé de deux parties jouissant de propriétés opposées, ou, comme on le dit, *antagonistes*. Ainsi donc, si l'on soumet un corps composé à l'action d'un courant électrique, il se décompose toujours en deux parties; si, par exemple, on soumet à cette action de l'oxyde de sulfuryle et de sodium $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Na^2\end{matrix}\right.$, qui renferme trois éléments, ce corps se décompose en oxyde de sulfuryle SO^3 et en oxyde de sodium $O\,Na^2$; l'action du courant électrique continuant, ces deux corps se décomposeront à leur tour, l'oxyde de sulfuryle en soufre et oxygène, l'oxyde de sodium en oxygène et sodium. D'un autre côté, l'oxyde de sulfuryle et de sodium se forme par l'action de l'oxyde de sulfuryle sur l'oxyde de sodium. En se basant sur ce principe, si l'on veut exprimer, par une formule, la composition de ce composé, on devra l'écrire $SO^3,O\,Na^2$.

De ces faits, on a fait découler les lois suivantes du dualisme :

§ 2108. 1re *Loi*. — Un corps simple ne peut se combiner qu'avec un corps simple pour former un composé que l'on a appelé *composé du premier ordre*. Tel est, par exemple, l'oxyde de sulfuryle SO^3, corps composé de soufre et d'oxygène, et l'oxyde de sodium $O\,Na^2$, corps composé d'oxygène et de sodium. Un composé du premier ordre ne pourra se combiner qu'avec un composé du premier ordre, pour former un composé nommé *composé du second ordre*. Ainsi, l'oxyde de sulfuryle SO^3 se combinera avec l'oxyde de sodium $O\,Na^2$ pour former l'oxyde de sulfuryle et de sodium SO^3,ONa^2 composé du second ordre.

La combinaison de deux composés du second ordre donnera lieu à un composé du troisième ordre, et ainsi de suite.

EXEMPLE DE COMBINAISON :

Eléments.	1er *ordre.*	2e *ordre.*	3e *ordre.*
Aluminium	Oxyde	Oxyde	
Oxygène	d'aluminicum.	de sulfuryle	Oxyde
Soufre	Oxyde	et	de
Oxygène	de sulfuryle.	d'aluminicum.	sulfuryle,
Potassium	Oxyde	Oxyde	d'aluminicum
Oxygène	de potassium.	de sulfuryle	et
Soufre	Oxyde	et	de potassium.
Oxygène	de sulfuryle.	de potassium.	

On voit donc que le nombre des éléments qui entrent dans la composition des corps est très-restreint. Ainsi, les composés du second ordre ne renferment jamais que trois éléments, et ceux du troisième ordre quatre.

Donc, un corps simple ne peut se combiner qu'avec un corps simple et non avec un corps composé. Si l'on fait réagir de l'oxyde de sulfuryle (composé du premier ordre) sur du cuivre (corps simple), on obtient de l'oxyde de sulfuryle et de cupricum (composé du second ordre). On dit alors que le cuivre enlève de l'oxygène à une partie de l'oxyde de sulfuryle pour former de l'oxyde de cupricum (composé du premier ordre) qui se combine à l'oxyde de sulfuryle non décomposé pour former de l'oxyde de sulfuryle et de cupricum ; il se dégage de l'anhydride de bisulfuryle provenant de la décomposition de l'oxyde de sulfuryle par le cuivre.

§ 2109. 2e *Loi.* — Deux composés du premier ordre ne peuvent se combiner pour former un composé du second ordre, que pour autant qu'ils aient un élément commun. Ainsi, dans l'exemple précédent, l'oxyde d'aluminicum et l'oxyde de sulfuryle ont l'oxygène comme élément commun ; il en est de même de l'oxyde de potassium et de l'oxyde de sulfuryle.

D'autre part, deux composés du second ordre ne peuvent se combiner que s'ils n'ont un composé du premier ordre commun. L'oxyde de sulfuryle et d'aluminicum et l'oxyde de sulfuryle et de potassium se combinent parce qu'ils renferment tous deux l'oxyde de sulfuryle comme composé du premier ordre commun.

§ 2110. 3e *Loi.* — Dans tout composé du second ordre, il existe toujours un rapport simple et déterminé entre les quantités de l'élément commun ; en d'autres termes, dans tout composé du second ordre l'élément commun contenu dans l'un des composés du premier ordre est double, triple, etc., de la quantité de l'élément semblable contenu dans l'autre composé du premier ordre. Exemples :

Digitized by Google

100 parties d'oxyde de carbonyle et de calcium renferment :	Oxyde de carbonyle 44	Carbone — 12 Oxygène — 32
	Oxyde de calcium 56	Oxygène — 16 Calcium — 40

Le rapport entre les quantités d'oxygène est = 1 : 2.

100 parties d'oxydede nitryle et de baryum	Oxydedebaryum 58,583	Baryum — 52,447 Oxygène— 6,1353
	Oxyde de nitryle 41,417	Oxygène — 30,6765 Azote — 10,7405

Le rapport entre les quantités d'oxygène est = 1 : 5.

Ce rapport est constant pour tous les sels neutres du même genre. Ainsi, dans tous les sels neutres de sulfuryle, le rapport entre les quantités d'oxygène de l'oxyde de sulfuryle et de l'oxyde positif est toujours comme 1 : 3. Dans les sels neutres de carbonyle, comme 1 : 2. Dans les sels neutres de nitryle, comme 1 : 5.

La notation des corps composés dans la théorie dualistique est très-simple. Les composés du premier ordre s'écrivent en plaçant à côté l'un de l'autre les éléments combinés et le nombre d'atomes de chacun d'eux. Exemples :

Oxyde de sulfuryle = SO^3 (1 atome de soufre et 3 atomes d'exygène).
Oxyde de nitryle = Az^2O^5 (2 atomes d'azote et 5 atomes d'oxygène).
Sulfure de potassium = SK^2 (1 atome de soufre et 2 atomes de potassium).
Oxyde de potassium = OK^2 (1 atome d'oxygène et 2 atomes de potassium).
Oxyde d'aluminicum = Al^2O^3 (1 atome d'aluminium et 3 at. d'oxygène).

Pour formuler les composés du second ordre, on écrit à côté l'un de l'autre les composés du premier ordre qui les constituent, on les séparant par une virgule; et si l'un d'eux y entre pour plusieurs moléeules, on l'indique par un chiffre en coëfficient. Exemples :

Oxyde de sulfuryle et de potassium = SO^3,K^2O; ce composé est formé par la combinaison de l'oxyde de sulfuryle et de potassium.
Oxyde de sulfuryle et d'aluminieum = $3\,SO^3,Al^2O^3$.

Ces deux composés du second ordre peuvent encore se combiner pour former un composé du troisième ordre, alors on les sépare par le signe +

Oxyde de sulfuryle, d'aluminicum et de potassium = $3SO^3,Al^2O^3 + SO^3,K^2O$.

Tel est, en peu de mots, la théorie du dualisme que nous discuterons plus loin.

LOI DES NOMBRES PROPORTIONNELS OU DES ÉQUIVALENTS CHIMIQUES.

§ 2111. Cette loi s'énonce comme suit : Les quantités pondérables dans lesquelles les corps se substituent ou se déplacent dans une combinaison sont entr'elles dans un rapport constant et invariable. Ainsi, lorsqu'on met du fer en présence du sulfure de mercure, le fer déplace le mercure et se combine au soufre; supposons que l'on prenne 100 parties de sulfure de mercure renfermant :

Mercure. . .	86,207
Soufre . . .	13,793

On trouve qu'il faudra 24,137 de fer pour remplacer les 86,207 de mercure; quelle que soit la quantité de sulfure de mercure, le rapport de 24,139 à 86,207 existera toujours, il est invariable.

Maintenant, si l'on prend une dissolution d'un sel d'argenticum et si l'on y introduit une lame de cuivre, l'argent se précipite peu à peu et le cuivre prend sa place. Si l'on plonge alors une lame de fer dans la dissolution du sel de cuivre, le cuivre sera à son tour expulsé. Or, si l'on fait ces expériences, la balance à la main, et si l'on pèse les composés hors desquels les corps ont été éliminés et si l'on pèse ceux dans lesquels d'autres corps s'y sont substitués, on observera qu'une quantité d'argent représentée par 100 sera toujours remplacée par 29,35 de cuivre, et que cette quantité de cuivre sera toujours remplacée par 25,31 de fer. Quelles que soient les combinaisons dans lesquelles ces corps se substituent, les rapports que nous venons d'exprimer sont invariables, et ces quantités se substitueront dans tous les composés, quels qu'ils soient. Ainsi, 100 parties d'argent se combineront avec 7,40 d'oxygène pour former de l'oxyde d'argent, eh bien, les quantités de cuivre et de fer équivalentes à 100 parties d'argent se combineront avec 7,40 d'oxygène pour former des oxydes de cuivre et de fer.

Si, au lieu de cuivre, on avait pris du zinc ou du cadmium, le même phénomène se serait passé, et ces métaux auraient remplacé l'argent. On trouve que 69,231 parties d'argent sont toujours remplacées par 20,851 de zinc et 35,733 de cadmium.

On a donné à ces quantités le nom d'*équivalents chimiques*, parce que ces quantités s'équivalent en effet, puisqu'elles se remplacent mutuellement dans tous les composés.

Les équivalents sont exprimés en nombre comme les poids spécifiques. De même que l'on a rapporté ces derniers au poids spécifique de l'eau que l'on a pris pour unité, de même aussi on a du rapporter les équivalents à celui d'un corps quelconque. Les chimistes se sont partagés dans le choix du corps qui représente l'unité. Les uns ont choisi l'hydrogène parce qu'il est celui de tous les corps connus dont l'équivalent est le moins élevé, alors on considère l'équivalent de l'hydrogène comme l'unité, et on appelle équivalent d'un

Digitized by Google

corps la quantité de ce dernier qui peut remplacer 1 d'hydrogène dans les combinaisons. D'autres ont choisi l'oxygène parce que ce corps entre dans le plus grand nombre de composés ; ils admettent le nombre 100 pour l'équivalent de l'oxygène, et ils appellent équivalent d'un corps la quantité de ce dernier qui se combine à 100 d'oxygène. Mais comme les corps peuvent se combiner à l'oxygène en plusieurs proportions, il a été convenu que l'équivalent d'un corps simple serait la quantité pondérable de ce corps qui se combine à 100 d'oxygène pour former le premier degré d'oxydation. Généralement aujourd'hui, on rapporte les équivalents des corps simples à celui de l'hydrogène.

§ 2112. Lorsque le corps forme un composé avec l'hydrogène, rien de plus simple que de déterminer son équivalent ; il suffira de déterminer par l'analyse la composition en centièmes du composé hydrogéné et de fixer par une proportion la quantité du corps qui se combine à 1 d'hydrogène. Soit à déterminer par exemple l'équivalent de l'oxygène et celui du chlore.

La composition de l'eau donnée par l'analyse est :

Oxygène	88,889
Hydrogène . . .	11,111
	100,000

La quantité d'oxygène qui se combine à 1 d'hydrogène, ou l'équivalent de l'oxygène, sera donnée par la proportion :

$$88,889 \; : \; 11,111 \; = \; x \; : \; 1$$
$$x = 8$$

Le chlorure d'hydrogène est composé de :

Chlore	97,26
Hydrogène . .	2,74
	100,00

L'équivalent du chlore sera donné par la proportion :

$$97,26 \; : \; 2,74 \; = \; y \; : \; 1$$
$$y = 35,49$$

§ 2113. Si le corps, dont on veut déterminer l'équivalent, ne se combine pas à l'hydrogène, on le combine avec un corps dont l'équivalent est connu et on détermine son équivalent par rapport à ce dernier. Soit à déterminer l'équivalent du potassium. On combinera ce dernier au chlore et on analyse le chlorure de potassium obtenu, on trouve qu'il renferme :

Chlore	47,65
Potassium. . .	52,35
	100,00

L'équivalent du chlore étant connu, il est clair que l'équivalent du potassium sera la quantité de ce corps qui se combinera à un équivalent ou 35,49 de chlore ; il sera donné par la proportion :

$$52,35 \; : \; 47,65 \; = \; x \; : \; 35,49 \text{ d'où } x \; = \; 39$$

Cette méthode de déterminer l'équivalent des corps simples, s'applique généralement dans le plus grand nombre de cas, c'est-à-dire lorsque le corps dont on veut déterminer l'équivalent ne forme qu'une seule série de composés ; mais elle cesse d'être exacte si le corps peut former avec le même élément plusieurs ordres de composés.

Ainsi, le fer peut former avec le chlore deux chlorures dont la composition donnée par l'analyse est :

Chlorure de ferrosum		Chlorure de ferricum.	
Chlore . . .	55,88	Chlore . . .	65,51
Fer	44,12	Fer . . , .	34,49
	100,00		100,00

En cherchant les quantités de fer qui, dans chacun d'eux, peuvent se combiner à un équivalent ou 35,50 de chlore, on trouve :

$$44,12 \; : \; 55,88 \; = \; x \; : \; 35,50 \text{ d'où } x \; = \; 28$$
$$34,49 \; : \; 65,51 \; = \; y \; : \; 35,50 \text{ d'où } y \; = \; 18,69$$

Dans ce cas, pour déterminer qu'elle est celle de ces quantités qui doit représenter l'équivalent du fer, on a recours à la loi de l'isomorphisme qui dit que les composés isomorphes ont une composition semblable et renferment le même nombre d'atomes de chacun de leurs éléments. Or, l'oxyde de carbonyle et de potassium est isomorphe avec l'oxyde de carbonyle et de ferrosum ; si l'on détermine quelle est la quantité de fer qui doit être substituée à un équivalent de potassium ou 39 dans le premier composé pour former le second, on trouve le nombre 28. Cette quantité est précisément celle qui se combine à l'équivalent de chlore pour former le chlorure de ferrosum, et c'est elle qui constituera l'équivalent du fer.

Citons encore un exemple :

Les deux chlorures de cuivre renferment :

Chlorure de cuprosum		Chlorure de cupricum	
Chlore . . .	36,04	Chlore . . .	52,95
Cuivre . . .	63,96	Cuivre . . .	47,05
	100,00		100,00

Les quantités de cuivre qui, dans chacun d'eux, se sont combinées à un équivalent de chlore sont données par les proportions :

$$63,96 \; : \; 36,04 \; = \; x \; : \; 35,50 \text{ d'où } x \; = \; 63$$
$$47,05 \; : \; 52,95 \; = \; y \; : \; 35,50 \text{ d'où } y \; = \; 31,50$$

Or, l'oxyde de sulfuryle et de ferrosum est isomorphe avec l'oxyde de sulfuryle et de cupricum, il en résulte que l'oxyde de ferrosum et l'oxyde de cupricum,et par suite que le chlorure de ferrosum et le chlorure de cupricumontune compositionsemblable; c'est-à-direque le chlorure de cupricum contient un équivalent de cuivre. Donc,ce dernier sera représenté par le nombre 31,50.

Digitized by Google

DES POIDS ATOMIQUES.

§ 2214. Comme nous venons de le voir, les équivalents indiquent simplement des rapports de combinaison, ils indiquent quelles sont les quantités pondérables des corps qui se combinent; ce ne sont pas des quantités absolues, ils ne signifient qu'une quantité pondérable d'un corps nécessaire pour remplacer ou pour se combiner avec une quantité pondérable d'un autre corps. Si on les rapporte à 100 d'oxygène ou à 1 d'hydrogène, les équivalents des autres corps sont les quantités de ceux-ci qui peuvent se combiner à 100 d'oxygène ou à 1 d'hydrogène. D'autre part, si un corps peut se combiner à l'oxygène en plusieurs proportions, il y aura plusieurs quantités de ce corps capables de se combiner avec 100 d'oxygène et par suite ce corps possèdera plusieurs équivalents; dans ce cas, nous avons vu quelle est celle de ces quantités que l'on est convenu de prendre pour l'équivalent. Mais, en réalité, ce corps possède autant d'équivalents qu'ils forment de combinaisons avec l'oxygène. La notation en équivalents ne présente donc rien de bien précis, rien de bien clair, aussi est-elle généralement abandonnée et a-t-elle été détrônée par la notation atomique.

Nous avons dit au commencement du cours que poids atomiques ne signifiaient pas le poids absolu des atomes, car on ne connaît rien quant à la grandeur des atomes; mais on peut comparer les atomes des différents corps simples à l'un d'entr'eux pris pour unité, tout comme l'on compare les longueurs à l'unité de mesure le mètre, les poids à l'unité de poids le gramme. On est convenu de prendre le poids atomique de l'hydrogène comme unité, et lorsqu'on dit que le poids atomique de l'oxygène est égal à 16, cela veut dire que l'atome de l'oxygène est 16 fois plus pesant que l'atome de l'hydrogène. Nous avons adopté dans le cours de cet ouvrage les poids atomiques de Gerhardt, nous avons exposé au § 68 la détermination de ces poids atomiques.

Dans ces derniers temps, il s'est opéré une nouvelle révolution dans la recherche des poids atomiques, on a repris les lois de Guay-Lussac, d'Ampère, de Dulong et Petit et de Mitscherlig pour en faire la base d'une nouvelle détermination des poids atomiques, que nous allons exposer.

§ 2115. *Loi de Guay-Lussac.* — Lorsque deux gaz élémentaires se combinent, leurs volumes ont entr'eux des rapports numériques très-simples; et le volume du composé qui en résulte, considéré à l'état gazeux, présente aussi un rapport très-simple avec la somme des volumes des gaz qui sont entrés en combinaison. Ainsi :

2 volumes d'hydrogène se combinent avec 1 volume d'oxygène pour former 2 volumes de vapeurs d'eau.

2 v. azote	se combinent	avec	1 v. oxygène	pour former	2 v.	de	tétranitryle.
1	»	»	1 »	»	2	»	binitryle.
1	»	»	2 »	»	2	»	nitryle.
1	»	»	3 hydrogène	»	2	»	ammoniaque

1 v. hydrogène combiné avec 1 v. chlore donnent 2 v. gaz chlorure d'hydrog.
1 » » 1 » brôme » 2 » brômure d'hydrog.
1 » » 1 » iode » 2 » iodure d'hydrog.
2 v. chlore se combinent avec 1 v. oxygène pour former 2 v. oxyde de chlore.
1 » » 2 » » 2 » chloryle.

De cette loi remarquable de Guay-Lussac, on déduit nécessairement que les poids relatifs de ces volumes, c'est-à-dire les densités, représentent les poids relatifs des atomes.

§ 2116. *Loi d'Ampère.* — Cette loi peut s'énoncer comme suit :

Les gaz élémentaires, considérés sous le même volume, renferment le même nombre d'atomes. Ainsi, dans un litre d'hydrogène, d'oxygène, de chlore et d'azote, etc., il y a le même nombre d'atomes, pour autant qu'ils se trouvent dans des conditions identiques de température et de pression. On peut étendre cette proposition aux gaz tant simples que composés en l'énonçant comme suit : *Des volumes égaux de gaz renferment le même nombre de molécules.* Notons que, dans ce cas, nous disons molécules et non atomes; en effet, nous verrons plus loin que la molécule des corps composés, considérés à l'état de vapeur, doit représenter 2 volumes. Or, la molécule du chlorure d'hydrogène, ou 2 volumes de gaz, est composée de 1 volume ou atome de chlore et 1 volume ou atome d'hydrogène. De même 2 volumes d'ammoniaque sont formés par 1 volume d'azote et 3 volumes d'hydrogène, c'est-à-dire que sa molécule renferme 1 atome du premier et 3 atomes du second. Examinons maintenant sur quels faits cette loi repose.

Elle trouve d'abord un premier point d'appui dans la loi de Guay-Lussac sur les volumes et les densités des corps gazeux. D'autre part, si l'on examine la manière dont les gaz sont influencés par la chaleur et la pression, on remarque que ces corps tant simples que composés se comportent de la même manière. Ainsi, lorsque les circonstances de pression sont les mêmes, les fluides élastiques se dilatent d'une même quantité pour une même élévation de température ; leurs volumes se compriment d'une fraction semblable lorsqu'on les soumet à une pression égale et que la température est la même. Comme on admet que la dilatation est produite par la répulsion des molécules, on doit nécessairement conclure de là que, dans les corps gazeux, les molécules sont placées à égale distance, et par suite que sous le même volume les gaz renferment le même nombre de molécules pour autant que la température et la pression soient les mêmes.

§ 2117. *Loi de Dulong et Petit.* — Cette loi est plutôt due à Réguault qui la démontra plus tard. En comparant les chaleurs spécifiques des corps élémentaires avec leurs équivalents, Réguault remarqua que les calorique spécifiques étaient inversement proportionnels aux équivalents ; il en déduit la loi suivante : *La chaleur spécifique des corps simples est en raison inverse de leurs poids atomiques,* ou en d'autres termes, *les atomes des corps élémentaires possèdent le même calorique spécifique.* On sait que l'on appelle *chaleur spécifique* d'un corps, les quantités de cha-

leur que 1 kilog. de ce corps prend pour élever sa température de 0 à 100 degrés. Les atomes ont donc tous la même capacité calorifique et si des poids égaux de différents corps prennent des quantités de chaleur inégales pour élever la température d'un même nombre de degré, c'est que, à poids égaux, ces corps ne renferment pas le même nombre d'atomes. Si l'on compare les chaleurs spécifiques des corps simples à leurs équivalents chimiques, on trouve cette loi exacte. Il n'y a d'exception que pour l'hydrogène, le chlore, le brôme, l'iode, l'azote, le phosphore, l'arsenic, le potassium, le sodium et l'argent ; ces corps, pour satisfaire à la loi, devraient avoir des équivalents moitié moindres. Ainsi, les composés qui, d'après les équivalents, sont formulés par OK, ONa, OAg, SK, SNa, SAg...... doivent être représentés par les formules OK^2, ONa^2, OAg^2, SK^2, SNa^2, SAg^2. .. Nous verrons plus loin que ce sont ces dernières formules que l'on doit adopter si l'on veut satisfaire à la loi de l'isomorphisme que nous allons énoncer.

§ 2118. *Loi de l'isomorphisme.* — Mitscherlig a trouvé *que les corps isomorphes peuvent se mêler en toutes proportions dans les cristaux sans changer leur forme*, et que *certains corps composés peuvent remplacer un autre composé, sans que la forme cristalline se modifie.* Ce phénomène s'explique, en ce que le même nombre d'atomes, assemblés de la même manière, doivent produire la même forme cristalline, quelque soit leur nature. On déduit de cette loi une autre très-importante pour la détermination des poids atomiques, c'est que *tous les corps isomorphes ont une composition atomique semblable.* Nous avons déjà parlé de cette loi au § 67. Elle vient à l'appui des formules données par la loi des chaleurs spécifiques. En effet, nous avons vu que d'après cette dernière, le sulfure d'argent doit être représenté par SAg^2 au lieu de SAg ; le sulfure de cuprosum a pour formule SCu^2. Or, on trouve ces deux sulfures dans la nature cristallisés de la même manière ; de plus on trouve ces deux minéraux combinés en différentes proportions et toujours sous la même forme cristalline. On en déduit que ces deux composés sont isomorphes et doivent avoir une formule semblable.

L'oxyde de sulfuryle et d'argent est isomorphe avec l'oxyde de sulfuryle et de sodium, de sorte que si le premier est représenté par la formule SO^4Ag^2 le second doit s'écrire SO^4Na^2. Il est en est de même du potassium dont les composés sont isomorphes avec ceux du sodium.

§ 2119. POIDS ATOMIQUES. — Ces lois étant admises, voyons comment on en a déduit les poids atomiques des corps simples. Les poids atomiques sont rapportés à celui de l'hydrogène pris pour unité.

Les lois de Guay-Lussac et d'Ampère nous disent que les poids atomiques des gaz et des vapeurs élémentaires sont proportionnels à leurs densités, dans des circonstances analogues ; c'est-à-dire que si ces densités étaient rapportées à celle de l'hydrogène prise pour unité, elles représenteraient leurs poids atomiques. Il nous sera donc très-facile de déterminer le poids

Digitized by Google

atomique des corps gazeux ou des corps capables de se réduire en vapeur, une simple proportion suffira. En effet : soit un corps A d'une densité a, le poids atomique de l'hydrogène étant 1 et sa densité 0,0693, on aura :

$$0{,}0693 \; : \; a = 1 \; : \; x$$

$$\text{d'où } x = \frac{a}{0{,}0693}$$

Donc, pour avoir le poids atomique d'un corps gazeux ou à l'état de vapeur, il faut diviser sa densité par celle de l'hydrogène. Exemples :

La densité de l'oxygène étant 1,1056, son poids atomique sera $\frac{1{,}1056}{0{,}0991} = 16$

La densité de la vapeur d'iode est 8,716, son poids atomique sera $\frac{8{,}716}{0{,}0693} = 127$

La densité du soufre à 1000° = 2,22, poids atomique $= \frac{2{,}2200}{0{,}0693} = 32$

Pour ce dernier, nous ferons remarquer que l'on prend la densité de sa vapeur à 1000°, parce qu'à une température inférieure sa vapeur est trop condensée et présente une densité anormale, les molécules n'étant pas assez écartées.

Cette méthode a présenté une anomalie pour le phosphore, l'arsenic, le mercure, le cadmium. Les poids atomiques trouvés par ce procédé sont le double ou la moitié de ceux que l'on trouve par d'autres procédés. On trouve respectivement 63,8 — 153 — 56,9 — et 100,7 au lieu de 31 — 75 — 112 et 200. Pour le phosphore et l'arsenic, cela est dû, d'après M. Wurtz, à ce que leurs vapeurs sont encore trop condensées, et qu'il faudrait pour les ramener à leurs densités réelles, une température excessivement élevée. Pour le cadmium et le mercure, c'est le phénomène inverse, leurs vapeurs sont trop peu condensées.

§ 2121. On peut, toujours par la même méthode, déterminer le poids atomiques des corps simples qui, en se combinant avec un gaz élémentaire, peuvent former un composé gazeux ; on s'appuie ici sur la loi de Guay-Lussac. Le phosphore se combine à l'hydrogène pour former du phosphure d'hydrogène, dans le rapport de 1/2 à 1 1/2 en volumes, pour former 1 volume de ce dernier. Or :

La densité de	1 volume	de phosphure d'hydrogène . .	= 1,1847
»	1 1/2 »	d'hydrogène	= 0,1032
»	1/2 »	vapeurs de phosphore . . .	= 1,0815
»	1 »	» . . .	= 2,1630

En prenant cette densité pour celle de la vapeur du phosphore et la rapportant à celle de l'hydrogène, on trouve son véritable poids atomique 31.

Densité du sulfure d'hydrogène			1,1912.
»	1 volume	d'hydrogène	0,0693.
»	1/2 »	vapeurs de soufre . . .	1,1219.
»	1 »	» . . .	2,2438.

Poids atomique du soufre $= \frac{2,2438}{0,0693} = 32$.

§ 2122. 2ᵉ *methode*. — Lorsque les corps no sont pas capables do prendre l'état gazeux, il faut avoir recours à la loi des chaleurs spécifiques. Cette loi, avons-nous vu, s'énonce comme suit : La chaleur spécifique des corps simples est inversement proportionnelle à leurs poids atomiquos, c'est-a-dire que le produit de leurs chaleurs spécifiques par leurs poids atomiques est un nombre constant. Ce dernier n'est pas rigoureusement le même pour tous les corps, comme nous le montre le tableau suivant :

NOMS DES CORPS SIMPLES.	CALORIQUES SPECIFIQUES.	POIDS ATOMIQUES.	PRODUIT des poids atomiques par les caloriques spécifiques
Brôme,	0,08432	80	6,746
Iode,	0,05412	127	6,873
Soufre,	0,2026	32	6,483
Sélénium,	0,0762	79,5	6,058
Telluro,	4,0474	129	6,115
Carbone,	0,200	12	2,400
Phosphore,	0,1887	31	5,850
Arsenic,	0,08140	75	6,095
Bore,	0,250	11	2,750
Silicium,	0,176	28	4,928
Potassium,	0,1695	39	6,500
Sodium,	0,2934	23	6,748
Lithium,	0,9408	7	6,586
Thallium,	0,03355	204	6,844
Magnésium,	0,2499	24	5,998
Aluminium,	0,2143	27	5,786
Manganèse,	0,1217	55	6,693
Fer,	0,5138	56	6,115
Zinc,	0,09555	65,2	6,230
Cadmium,	0,05669	112	6,349
Cobalt,	0,1068	59	6,301
Nickel,	0,1089	59	6,424
Tungstène,	0,0334	184	6,146
Molybdene,	0,0722	96	6,931
Plomb,	0,0314	207	6,450
Bismuth,	0,0308	210	6,468
Cuivre,	0,09515	63,5	6,042
Antimoine,	0,05077	122	6,118
Étain,	0,05623	118	6,635
Mercure,	0,03247	200	6,494
Argent,	0,05701	108	6,157
Or,	0,0324	197	6,383
Platine,	0,03293	197,5	6,487
Palladium,	0,0593	106,5	6,315
Osmium,	0,03063	199,2	6,101
Rhodium,	0,05803	104,4	6,058
Iridium,	0,03259	198	6,453

Digitized by Google

Cette légère différence provient de ce que la détermination des chaleurs spécifiques comporte toujours certaines incertitudes, la moyenne de tous ces produits est 6,4.

Ceci posé, soit à déterminer le poids atomique d'un corps A ; représentons par a son calorique spécifique déterminé par expérience et par x son poids atomique, on aura :

$$a \times x = 6,4 \quad \text{d'où} \quad x = \frac{6,4}{a}$$

Donc, pour connaître le poids atomique d'un corps simple, on divisera le nombre 6,4 par sa chaleur spécifique.

On voit par le tableau précédent que le carbone, le bore et le silicium font exception à la loi générale. Cette anomalie provient sans doute, pour le carbone, de ce que ce corps présente différents états allotropiques possédant chacun une chaleur spécifique différente. C'est ainsi que la chaleur spécifique du noir animal est à peu près le double de celle du diamant. D'un autre côté, le carbone possède, dans ses combinaisons, une chaleur spécifique différente de celle qu'il affecte à l'état libre : il s'ensuit donc que dans ces différents états, le carbone possède un poids atomique différent. On pourrait en dire autant du bore et du silicium, aujourd'hui qu'il est reconnu que ces deux corps présentent la plus grande analogie avec le carbone. Les chiffres généralement adoptés pour les poids atomiques du carbone, du silicium et du bore sont respectivement 12, 28 et 11.

Cette détermination des poids atomiques ne peut s'appliquer aux corps gazeux ; pour qu'elle soit exacte il faut que les corps dont on recherche les chaleurs spécifiques soient dans des états semblables ; or, les gaz possédant un état moléculaire different des corps solides et liquides, il s'ensuit que leur chaleur spécifique ne peut servir à la détermination de leurs poids atomiques. Il faut alors avoir recours à la première méthode ou employer le moyen suivant :

On a reconnu que le produit de la chaleur spécifique des corps composés par son poids moléculaire est égal au nombre constant 6,666 multiplié par le nombre d'atomes élémentaires contenu dans le composé ; si donc P est son poids moléculaire, C son calorique spécifique, a le nombre d'atomes élémentaires qu'il contient, on aura :

$$P\,C = a\,6.4 \quad \text{d'où} \quad a = \frac{P.C}{6,4}$$

Il suit de là que pour déterminer le poids atomique d'un gaz, il faudra le combiner avec un autre corps qui puisse former avec lui un composé solide ou liquide dont on détermine la chaleur spécifique et le poids moléculaire (voir plus loin). On détermine par la formule précédente le nombre d'atomes élémentaires. Connaissant alors le poids atomique de l'un des éléments, on aura celui de l'autre. Exemple : soit à déterminer le poids atomique de l'oxygène. On le combinera avec l'hydrogène pour former de l'eau ; la chaleur spécifique de cette dernière est 1, son poids moléculaire 18·

Le nombre d'atomes est donc $\frac{1 \times 18}{6.4} = 3$. Or, l'eau est composée de 16 d'oxygène pour 2 d'hydrogène. Le poids atomique de l'hydrogène étant 1, et comme il y a 3 atomes élémentaires, 16 représentera un atome d'oxygène ou son poids atomique.

§ 2123. 3e *méthode*. — Cette méthode, qui est la plus exacte, est basée sur l'isomorphisme. La forme qu'affecte la matière ne dépend pas de la nature des atomes, mais de leur nombre et de leur groupement ; de là la loi qu'un même nombre d'atomes groupés de la même manière produisent la même forme cristalline ; celle-ci est indépendante de la nature chimique des atomes. Les corps qui se remplacent sans changer la forme cristalline, sont appelés *corps isomorphes*. Ainsi, l'alun $O^4\left\{\begin{matrix}(SO^2)^2\\ Al^2\\ K\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.$ cristallise en octaèdre.

On peut remplacer l'oxyde d'aluminicum par les oxydes de ferricum, de manganicum et de chrômicum sans changer la forme cristalline. On dit alors que tous ces oyxdes sont isomorphes et qu'ils ont donc même composition atomique. Cela ne veut pas dire que le même nombre d'atomes produit toujours la même forme cristal ine, car il est des corps de composition différente et qui cristallise de la même manière sans pour cela être isomorphes. Lorsqu'on fait cristalliser ensemble les corps isomorphes, ils ne doivent donner qu'un seul cristal. Ainsi, si l'on fait cristalliser ensemble tous les aluns ci-dessus, qui sont de couleurs différentes, ils donneront un cristal octaédrique qui, coupé en deux, laisse voir des tranches de couleurs diverses appartenant à chacun de ces aluns.

S'il est vrai qu'un même nombre d'atomes, groupés de la même manière, produisent la même forme cristalline, il s'ensuit qu'il suffira de déterminer les groupes des corps isomorphes et la composition de l'un d'eux pour en conclure celle des autres. C'est là un moyen puissant de vérification des poids atomiques.

Ainsi, par exemple, partons du fer dont le poids atomique, déterminé par la deuxième méthode, a été trouvé 56.

L'oxyde de ferrosum est composé de { Fer . . . . 77,78 / Oxygène . . 22,22

Fer	77,78
Oxygène	22,22
	100,00

La quantité d'oxygène qui se combine à 1 atome de fer sera :

$$77,78 : 22,22 = 56 : x = 16 \text{ ou } 1 \text{ atome.}$$

Or, l'oxyde de ferrosum peut être remplacé, dans les sels de carbonyle et de sulfuryle, par les oxydes de manganosum, de zinc, de cadmium, de cobaltosum, de nickelosum, et de chrômosum.

Or l'oxyde de manganosum renferme

Manganèse	77,50
Oxygène	22,50
	100,00

Digitized by Google

$77,50 : 22,50 = x : 16 \quad x = 55$

55 est donc le poids atomique du manganese.

De même, l'oxyde de ferricum est composé de $\begin{cases} \text{Fer} \ldots & 70 \\ \text{Oxygène} . & 30 \end{cases}$

100

$70 : 30 = 56 : x \quad x = 24$ ou 1 1/2 atomes d'oxygène.

L'oxyde de ferricum est donc composé de deux atomes de fer et 3 d'oxygène. Or, les oxydes de manganicum, d'aluminicum et de chrômicum sont isomorphes avec lui et ont même composition. Ainsi :

l'oxyde d'aluminicum renferme $\begin{cases} \text{Aluminium} \ldots\ldots & 46,81 \\ \text{Oxygène} \ldots\ldots & 53,19 \end{cases}$

100,00

On a $: 46,81 : 53,19 = x : 3 \times 16$ d'où $x = 55$

Le poids atomique de l'aluminium sera $\left\{\frac{55}{2} = 27,5\right.$

Passons à un autre groupe. On sait que l'oxyde de chrômyle, l'oxyde de manganyle, l'oxyde de molybdyle, l'oxyde de tungstyle et l'oxyde de vanadyle sont isomorphes. L'oxyde de chrômyle est composé de :

Chrôme	53,83
Oxygène. . . .	46,17
	100,00

Le poids atomique du chrôme déterminé précédemment est 53,5.

$$53,83 : 46,17 = 53,5 : x \text{ d'où } x = 46.$$

Le nombre d'atomes d'oxygène combiné à 1 atome de chrôme est donc 3.

Les oxydes isomorphes cités plus haut sont donc aussi formés de 1 atome de métal pour 3 atomes d'oxygène.

Pour que les atomes des corps isomorphes puissent se remplacer mutuellement pour donner la même forme cristalline, il faut bien admettre qu'ils possèdent le même volume. Donc les corps isomorphes renferment le même nombre d'atomes égaux sous le même volume.

Digitized by Google

§ 2124. — TABLEAU DES ÉQUIVALENTS ET DES POIDS ATOMIQUES.

NOMS DES CORPS.	ÉQUIVALENTS.		POIDS ATOMIQUES DE GERHARDT.	POIDS ATOMIQUES DE REGNAULT.
	O = 100	H = 1		
Aluminium,	170,99	13,67	13,68	27,5
Antimoine,	1525	122	122	122
Argent,	1350	108	108,16	108
Arsenic,	937,50	75	75,11	75
Azote,	175	14	14,04	14
Baryum,	856,25	68,50	68,63	137
Bismuth,	1330,88	106,43	212,92	210
Bore,	136,21	10,89	10,88	11
Brôme,	1000	80	80,97	80
Cadmium,	700	56	55,87	112
Calcium,	250	20	20	40
Carbone,	75	6	12	12
Cérium,	590,80	47,26	47,26	92
Chlore,	443,75	35,50	35,50	35,5
Chrôme,	328,50	26,28	26,24	53,5
Cobalt,	368,75	29,50	29,52	59
Cœsium,	1668	133,47	133,47	133,036
Cuivre,	396,50	31,75	31,66	63,5
Dydimium,	?	?	74,38	148,7
Erbium,	?	?	?	?
Étain,	737,50	59	58,83	118
Fer,	350	28	28	56
Fluor,	237,50	19	19	19
Glucinium,	87,12	6,96	6,97	14
Hydrogène,	12,50	1	1	1
Ilménium,	?	?	?	?
Iode,	1587,75	127	127,20	127
Iridium,	1232,08	98,57	98,52	197
Lanthane,	600	48	70,59	142
Lithium,	81,66	6,53	6,43	7
Magnésium,	150	12	12,10	24
Manganèse,	343,75	27,50	27,57	55
Mercure,	1250	100	100,11	200
Molybdène,	600	48	47,11	96
Nickel,	368,75	29,50	29,58	59
Niobium,	?	?	?	?
Or,	1227,19	98,18	196,70	196,5
Osmium,	1244,49	100	99,53	199,2
Oxygène,	100	8	16	16
Palladium,	665,47	53,23	53,21	106,5
Pelopium,	?	?	?	?
Phosphore,	387,50	31	31,88	31
Platine,	1232,08	98,58	98,53	197
Plomb,	1293,50	103,50	103,58	207
Potassium,	489,30	39,14	39	39

Digitized by Google

NOMS DES CORPS.	ÉQUIVALENTS.		POIDS ATOMIQUES DE GERHARDT.	POIDS ATOMIQUES DE REGNAULT.
	O = 100	H = 1		
Rhodium,	652	52,16	52,20	104,4
Rubidium,	1068	85,45	85,45	85,36
Ruthénium,	652,04	52,16	51,70	104
Sélenium,	498,75	39,75	79,06	79,50
Silicium,	262,50	21	21,33	28
Sodium,	287,50	23	22,97	23
Soufre,	200	16	32,42	32
Strontium,	546,87	43,75	43,84	87,5
Tantale,	1153,62	92,29	123,01	184,4
Thallium,	2555	204	204	204
Tellure,	806,25	64,50	127,70	129
Terbium,	?	?	?	?
Thorium,	743,86	59,50	89,35	179
Titane,	314,70	25,10	25,18	50
Tungstène,	1150	92	91,99	184
Uranium,	742,87	60,03	60,03	120
Vanadium,	855,84	68,46	68,48	137
Yttrium,	402,31	32,18	48,27	96,5
Zinc,	409,75	32,75	32,57	65,2
Zirconium,	419,73	33,58	33,81	67

Comme nous l'avons déjà dit, on voit par ce tableau que les poids atomiques de Régnault sont doubles de ceux de Gerhardt, sauf les poids atomiques de l'hydrogène, du chlore, du brôme, de l'iode, du fluor, de l'oxygène, du soufre, du sélénium, du tellure, du carbone, de l'azote, du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine, du bismuth, du bore, du potassium, du sodium, du lithium, du rubidium, du cœsium et de l'argent, qui sont les mêmes. Nous avons adopté le même poids atomique pour l'or.

Le nouveau poids atomique du silicium est 28 et le nôtre 21, parce que les analogies de ce corps avec le carbone ont fait adopté, pour l'anhydride de silicium, le formule SiO^2, tandis que l'ancienne est Si^2O^3; nous reviendrons sur ce corps.

DES POIDS MOLÉCULAIRES.

§ 2125. Les corps composés ne peuvent évidemment avoir des poids atomiques, mais ils possèdent un poids moléculaire. Les corps élémentaires possèdent à la fois un poids atomique et un poids moléculaire. Les poids moléculaires étant rapportés à celui de l'hydrogène, voyons d'abord quel est le poids moléculaire de ce dernier corps.

Nous verrons plus loin que la molécule de l'hydrogène est composée de 2 atomes ou volumes de ce gaz et représente donc 2 volumes ; son poids moléculaire sera parconséquent représenté par 2.

Or, la loi d'Ampère nous dit que volumes égaux des gaz tant simples que composés renferment le même nombre de molécules, ou bien que les poids moléculaires des corps simples et composés sont proportionnels à la densité de leurs vapeurs. Si les densités des gaz étaient exprimées par rapport à l'hydrogène, il suffirait de les multiplier par 2 pour avoir leurs poids moléculaires. Mais ces densités sont rapportées à celle de l'air prise pour unité, la densité de l'hydrogène est 0,0693. Si donc a représente la densité de vapeur d'un corps, on aura la proportion :

$$0{,}0693 \; : \; a \; = \; 2 \; : \; x$$

Le poids moléculaire de ce corps $x = a\dfrac{2}{0{,}0693}$

Donc, pour avoir le poids moléculaire d'un corps simple ou composé, il faut multiplier la densité de sa vapeur par le rapport $\dfrac{2}{0{,}0693} = 28{,}88$

Exemple : la densité du chlorure d'hydrogène étant 1,247, son poids moléculaire sera $1{,}247 \times 28{,}88 = 36$.

La densité de l'ammoniaque est 0,591, son poids moléculaire $= 0{,}591 . 28{,}88 = 17$.

La densité du chlore est 2,44; son poids moléculaire sera $2{,}64 \times 28 = 71$.

Si l'on détermine le poids moléculaire du phosphore et de l'arsenic, on trouve :

pour le phosphore . . . $4{,}42 \, . \, \dfrac{2}{0{,}0693} = 127{,}6$

pour l'arsenic . . . . $10{,}6 \, . \, \dfrac{2}{0{,}0693} = 306$

Or, l'analogie que présente ces corps avec l'azote conduit à des poids moléculaires moitié moindres, c'est-à-dire 62 et 150 ; nous retrouvons encore ici l'anomalie que ces corps ont présenté pour leurs poids atomiques (§ 2119), nous en avons donné l'explication probable.

Nous venons de dire que la molécule de l'hydrogène est composée de 2 atomes représentant 2 volumes. Comme les gaz, sous le même volume, renferment le même nombre de molécules, il s'ensuit que la molécule des autres corps, considérés à l'état de vapeur, doit représenter aussi 2 volumes de vapeur, puisque l'on prend le poids moléculaire de l'hydrogène comme unité.

Comme nous venons de le voir, le phosphore, l'arsenic, le mercure et le cadmium font exception à cette règle. Le poids de 2 volumes de vapeur de phosphore et d'arsenic représente 4 volumes de vapeur. Le poids de 2 volumes de vapeur de mercure et de cadmium, au contraire, ne représente que 1 atome.

Il existe encore d'autres exceptions à cette règle dans les corps composés ; nous citerons le chlorure d'ammonium, l'oxyde de sulfuryle, le cyanure d'ammonium, le chlorure de chlorophosphoryle, etc ; leurs molé-

Digitized by Google

cules représentent 4 volumes de vapeur, et leurs poids moléculaires sont égaux à 4 fois leur densité de vapeur rapportée à l'hydrogène. La seule explication qui ait été donnée de ces anomalies, c'est que ces corps, au moment où ils se réduisent en vapeur, se dédoublent en deux autres et on obtient ainsi un mélange de vapeurs. Ainsi, le chlorure d'ammonium Cl,AzH^4 se dédouble en $Cl,H = 2$ volumes et $AzH^3 = 2$ volumes; l'oxyde de sulfuryle SO^4H^2 en $SO^3 = 2$ vol. et $OH^2 = 2$ vol.; le cyanure d'ammonium Cy,AzH^4 en $Cy,H = 2$ vol. et $AzH^3 = 2$ vol. ; le chlorure de chlorophosphoryle $Cl^3,PhCl^2$ en Cl^3, $Ph = 2$ vol. et $Cl^2 = 2$ vol. Aussitôt que la température s'abaisse, ces combinaisons se reforment.

Cependant, on peut dire qu'en général les poids moléculaires correspondent à 2 volumes de vapeurs, à quelques exceptions près.

§ 2126. Il nous reste maintenant à établir sur quelles considérations on s'est basé pour admettre que la molécule de l'hydrogène et en général celle des corps simples, est représentée par 2 atomes. Cette idée a été développée par Gerhardt; pour lui, le chlore libre est du chlorure de chlore, on en a la preuve, dit-il, dans l'analogie qui existe entre le chlore libre et certains corps composés. En effet, certains chlorures peuvent se transformer, en présence des alcalis, en un mélange de chlorure et de sel oxygéné alcalin. Ainsi :

Le chlorure de benzoïle Cl,Bz donne du chlorure et du benzoate.

Le chlorure de cyanogène Cl,Cy donne du chlorure et du cyanate.

Le chlorure de brôme Cl,Br donne du chlorure et du brômate.

Le chlorure d'iode Cl,Io donne du chlorure et de l'iodate.

Le chlore libre Cl,Cl donne du chlorure et du chlorate.

On voit donc que le chlore libre se comporte comme le chlorure de benzoïle, le chlorure de cyanogène, le chlorure de brôme et le chlorure d'iode; le gaz chlore est donc du chlorure de chlore.

Ce raisonnement s'applique à tous les corps simples. Ainsi, le soufre donne la série suivante :

Oxyde de soufre. . . .	O,S.
Hydrure de soufre . . .	H^2,S.
Chlorure de soufre. . .	Cl^2,S.
Sulfure de soufre . . .	S,S.

De même pour l'azote :

Oxyde d'azote	$O^3\begin{cases}Az\\Az\end{cases}$.
Hydrure d'azote. . . .	H^3,Az.
Chlorure d'azote . . .	Cl^3Az.
Azoture d'azote	Az,Az.

La réaction suivante, citée par M. Wurtz, vient encore à l'appui de cette hypothèse. Ce savant a découvert un hydrure de cuivre H,Cu^2. Le chlorure d'hydrogène n'attaque pas le cuivre, tandis qu'il est décomposé par l'hydrure de cuivre avec formation de chlorure de cuivre et d'hydrogène :

$$H,Cu^2 + Cl,H = Cl,Cu^2 + H,H$$

On voit ce qui s'est passé, 1 atome de chlore s'est échangé contre 1 atome d'hydrogène. Cette réaction ne peut s'expliquer si l'on admet que la molécule de l'hydrogène est composée d'un seul atome.

Un grand nombre de faits ne peuvent non plus s'expliquer, si l'on n'admet pas que la molécule des corps simples est formée de 2 atomes. Ainsi, lorsqu'on fait brûler dans l'oxygène un mélange d'azote et d'hydrogène, on obtient de l'eau et de l'oxyde de nitryle. On explique ce fait en disant que la molécule de l'oxygène O,O se dédouble, 1 atome se porte sur 2 atomes d'hydrogène ; l'autre atome d'oxygène, se trouvant alors à l'état naissant, se combine avec l'azote.

Nous nous bornerons à ces explications.

§ 2127. Il découle de ces faits que les corps peuvent se combiner avec eux-mêmes, et que la force d'affinité peut s'exercer entre des atomes de même nature. On admet donc, par exemple, que 1 atome d'hydrogène peut se combiner avec 1 atome d'hydrogène. Pour que cette combinaison puisse se produire, il faut bien admettre que chacun de ces atomes possède une polarité électrique différente, que l'un possèdera la polarité positive, et l'autre la polarité négative. Ainsi, l'hydrogène de l'hydrure de cuivre possède la polarité négative, tandis que ce même corps est électro-positif dans le chlorure d'hydrogène. La réaction précédente s'explique alors parfaitement :

$$\underset{-\ +}{H,Cu^2} + \underset{-\ +}{Cl,H} = \underset{-\ +}{Cl,Cu^2} + \underset{-\ +}{H,H}$$

APPLICATIONS DE LA TABLE DES POIDS ATOMIQUES

§ 2128. Cette table nous permet de calculer la composition de tous les corps et de trouver les quantités des diverses matières qu'il faut mettre en présence, pour obtenir une réaction déterminée ; elle nous permet en outre de trouver d'avance, et avec une grande exactitude, les quantités de produits résultant d'une réaction chimique. De là 3 catégories de problèmes, sur lesquels nous allons donner des exemples :

§ 2129. I. — *a*. Trouver combien 150 grammes d'oxyde de carbonyle et de calcium renferment de ses éléments ? Sa formule est $O^3\begin{cases}CO\\Ca^2\end{cases}$ ou $O^3\begin{cases}CO\\Ca\end{cases}$ suivant que l'on adopte les poids atomiques de Gerhardt ou de Régnault.

Substituons à chacun des éléments leurs valeurs :

3 atomes d'oxygène	=	48
1 atome de carbone	=	12
1 ou 2 atomes de calcium	=	40
		100

Digitized by Google

On posera les proportions :

$$100 : 48 = 150 : x \quad x = 72 \text{ d'oxygène}$$
$$100 : 12 = 150 : y \quad y = 18 \text{ de carbone.}$$
$$100 . 40 = 150 : z \quad z = 60 \text{ de calcium.}$$

b. Combien 60 grammes d'oxyde de carbonyle et de zinc contiennent-ils d'oxyde de zinc? Sa formule est $O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Zn^2\end{matrix}\right.$ ou $O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Zn\end{matrix}\right.$

3 atomes d'oxygène	=	48
1 atome de carbone	=	12
1 ou 2 atomes de zinc	=	65,2
		125,2

La formule de l'oxyde de zinc est $O\left\{\begin{matrix}Zn\\Zn\end{matrix}\right.$ ou O,Zn.

1 atome d'oxygène	=	16
1 ou 2 atomes de zinc	=	65,2
		81,2

On posera la proportion :

$$125{,}2 : 81{,}2 = 60 : x \quad x = 38{,}8 \text{ d'oxyde de zinc.}$$

c. Combien 1,5 grammes d'oxyde de sulfuryle et de baryum renferment-ils de soufre? Sa formule est $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ba^2\end{matrix}\right.$ ou $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ba\end{matrix}\right.$

4 atomes d'oxygène	=	64
1 atome de soufre	=	32
1 ou 2 atomes de baryum	=	137
		233

$$233 : 32 = 1{,}5 : x \quad x : 0{,}20 \text{ de soufre.}$$

§ 2130. II. — *a.* Trouver combien 100 parties de plomb peuvent former de sulfure, en se combinant avec le soufre ? Le sulfure de plomb a pour formule $S\left\{\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right.$ ou S,Pb.

1 atome de soufre	=	32
1 ou 2 atomes de plomb	=	207
		239

$$207 : 239 = 100 : x \quad x = 115 \text{ de sulfure de plomb.}$$

b. Combien faut-il d'oxygène pour transformer 80 parties de fer en anhydride de ferricum ? La formule de ce dernier est $O^3\left\{\begin{matrix}Fe^2\\Fe^2\end{matrix}\right.$ ou O^3, Fe^2.

Digitized by Google

3 atomes d'oxygène = 48
2 ou 4 atomes de fer = 112

160

$112 : 48 = 80 : x \quad x = 54,3$

c. Combien 10 parties d'oxyde de potassium peuvent-ils former d'oxyde de nitryle et de potassium ? La formule de ce dernier est $O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right.$ celle de l'oxyde de potassium $O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.$; une molécule d'oxyde de potassium donne 2 molécules d'oxyde de nitryle et de potassium.

Oxyde de potassium { 1 atome d'oxygène = 16
2 atomes de potassium = 78

94

Oxyde de nitryle et de potassium { 6 atomes d'oxygène = 96
2 atomes d'azote = 28
2 atomes de potassium = 78

202

$94 : 202 = 10 : x \quad x = 21,5$

§ 2031. III. — *a*. Combien faut-il de zinc et d'oxyde de sulfuryle pour obtenir 6000 litres d'hydrogène ?

1 litre d'hydrogène pesant 0,0896 gram., 6000 litres de ce gaz représente un poids de 537,6 gram.

Nous avons vu au § 97 que les réactions sont représentées par les deux doubles décompositions :

$$2\,Zn,Zn + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Zn^2\end{matrix}\right. + 2\,H,Zn$$

$$2\,H,Zn + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Zn^2\end{matrix}\right. + 2\,H,H$$

(Si l'on emploie les poids atomiques de Régnault, il faut dédoubler la quantité de zinc),

2 molécules ou 4 atomes de zinc = 130,4

2 molécules d'oxyde de sulfuryle { 2 atomes de soufre = 64
8 atomes d'oxygène = 129
4 atomes d'hydrogène = 4

196

Ces quantités donnant deux molécules ou 4 d'hydrogène, on posera les proportions :

$4 : 130,4 = 537,6 : x \quad x = 17525$ gram. de zinc.
$4 : 196 = 537,6 : y \quad y = 26342$ gram. d'oxyde de sulfuryle.

Digitized by Google

b. — Combien faudra-t-il de manganyle (Mn^2O^3 ou MnO^2), pour obtenir 15 litres d'oxygène ?

1 litre d'oxygene pesant 1,4298 gram., le poids de 15 litres sera 21,447 grammes.

La formule de réaction est (§ 118) :

$$3\ Mn^2O^2,Mn^2O^4 \ + \ 3\ Mn^2O^2,Mn^2O^4 = 8\ O^2\left\{\begin{matrix}Mn^2\\Mn\end{matrix}\right. \ + \ 4\ O,O$$

Donc 6 molécules de manganyle donnent 4 molécules d'oxygène.

$$6 \text{ molécules de manganylo} \left\{\begin{array}{lr}12 \text{ ou } 24 \text{ atomes de manganese} & = 660\\ 24 \text{ atomes d'oxygène} & = 384\\ \hline & 1044\end{array}\right.$$

$$4 \text{ molécules d'oxygène} = 128$$

$$128 : 1044 = 21,447 : x \quad x = 175 \text{ gram. de manganyle.}$$

ÉQUATIONS CHIMIQUES. — RADICAUX.

§ 2132. Nous avons dit (§16) que toutes les réactions chimiques pouvaient être représentées par une équation ; dans le premier membre, on écrit les corps mis en présence, dans le second le produit de la réaction. Exemples : Le chlorure d'hydrogène et l'oxyde de potassium donnent du chlorure de potassium et de l'eau ; l'oxyde do sulfuryle et de zinc et l'oxyde de carbonyle et de potassium donnent de l'oxyde de sulfuryle et de potassium et de l'oxyde de carbonyle et de zinc :

$$Cl,H \ + \ O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. = Cl,K \ + \ O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

$$SO^4,Zn \ + \ CO^3,K^2 = CO^3,Zn \ + \ SO^4,K^2$$

Les réactions du genre des deux précédentes, où deux corps, par leur décomposition réciproque, produisent deux autres corps, s'appellent *doubles décompositions*. On peut, en effet, les représenter commo des échanges d'éléments ou de groupes d'éléments des corps mis en présence. Dans la première réaction l'élément H s'échange contre l'élément K. Dans la seconde, le groupe d'éléments SO^4 s'échange contre le groupe d'éléments CO^3.

§ 2133. On donne le nom de *radical* ou *résidu* aux éléments ou aux groupes d'éléments qui peuvent ainsi se transporter d'un corps dans un autre, par l'effet d'une double décomposition. Ainsi, les éléments H et K sont des radicaux, les groupes d'éléments SO^4 et CO^3 sont aussi des radicaux. Nous voyons, dans ces exemples, deux espèces de radicaux ; les uns, comme les radicaux H et K, ne sont composés que d'une seule espèce d'éléments, ils sont appelés *radicaux simples* ; les autres SO^4 et CO^3 sont formés par la réunion de plusieurs éléments et on les nomme *radicaux composés*.

Digitized by Google

Les radicaux simples peuvent contenir plusieurs atomes du même élément, c'est ainsi que le radical aluminicum renferme 2 atomes d'aluminium Al^2, c'est la plus petite quantité d'aluminium qui puisse se déplacer pour se transporter d'un corps dans un autre, jamais l'aluminium ne se déplace à moins de 2 atomes. La quantité de potassium, par exemple, qui puisse se déplacer, pourra être de 1, 2, 3... atomes, suivant la nature et la quantité de l'autre élément qu'il doit remplacer, comme nous le verrons plus loin.

Les radicaux composés sont formés d'un groupe d'atomes de nature différente, et qui se comporte comme un atome simple. Ainsi, les radicaux SO^4, CO^3 se comportent comme s'ils étaient simples.

Nous avons vu que les signes employés pour séparer les radicaux étaient la virgule ou l'accolade.

DE LA DOUBLE DÉCOMPOSITION.

§ 2134. La double décomposition est l'interprétation en langage chimique des réactions représentées par une équation dont les deux membres se composent chacun de deux termes. Cette forme de réactions est de beaucoup la plus fréquente en chimie : dans la pratique, elle donne toujours les résultats les plus nets. C'est elle que Gerhardt a adopté comme le type des réactions chimiques. Cette idée de Gerhardt de rapporter toutes les réactions à une réaction-type, la double décomposition, n'a pas été généralement admise par les chimistes, on a dit que certaines réactions sont produites par substitutions et d'autres par additions d'atomes. Nous pensons que Gerhardt n'a pas été compris, on s'est mépris sur le sens que ce savant a attaché à ses formules ; celles-ci, dit-il, ne peuvent et ne doivent jamais figurer que des rapports, et ces rapports sont rendus évidents par certaines images. On ne sait pas ce qui se passe dans l'intérieur des molécules des corps lorsqu'elles se transforment, nos sens ne perçoivent que le résultat final. La double décomposition n'est donc qu'une image, une interprétation de semblables rapports ; en ramenant, comme je le fais, dit Gerhardt, les phénomènes de substitution, de combinaison directe et de dédoublement aux cas de double décomposition, je n'ai voulu que rattacher d'une manière simple certains rapports à d'autres rapports, bien moins éloignés des premiers qu'un examen superficiel ne l'indique au premier abord. Partant de ce principe, toute discussion devient évidemment oiseuse, car on est tous d'accord sur les rapports et les réactions, on ne diffère que sur la maniere de les rendre sensibles, que sur langue dans laquelle on parle.

Si les chimistes admettent la substitution dans certains cas, ils sont bien obligés d'admettre aussi la double décomposition dans la plupart des cas, notamment pour expliquer la formation des sels insolubles par l'action de deux sels solubles. Nous citerons l'action des chlorures alcalins sur les sels d'argent, l'action des sulfures alcalins sur certains sels solubles, l'ac-

Digitized by Google

tion des sels de sulfuryle solubles sur les sels de baryum, etc. Ce genre de réactions se présente bien plus souvent que les prétendus cas de substitutions. Nous avons vu, dans le cours de l'ouvrage, et nous reviendrons sur ce sujet plus loin, que tous les cas pouvaient être expliqués au moyen de doubles décompositions, tandis qu'il en est beaucoup qui ne pourraient l'être au moyen de substitutions ou de déplacements. Citons, par exemple, la préparation de l'anhydride de nitryle qui s'obtient en faisant réagir le chlore sur de l'oxyde de nitryle et d'argent (§ 342). La formule brute est :

$$2\,AzO^3Ag \;+\; 2\,Cl \;=\; Cl,Ag \;+\; Az^2O^5 \;+\; O$$

Cette réaction ne paraît être ni une double décomposition, ni une substitution ; nous avons qu'on pouvait l'expliquer par une double décomposition en admettant la formation d'un produit intermédiaire (chlorure de nitryle Cl,AzO^2), mais on ne pourrait jamais l'interpréter par un déplacement.

On répondra à cela que rien n'empêche d'admettre la double décomposition dans certains cas, et la substitution dans d'autres. Mais pourquoi admettre deux hypothèses pour expliquer des faits analogues ? Quoi de plus simple, de plus rationnel que d'adopter une forme de réaction-type ? On est tous d'accord pour admettre une formule-type de laquelle on fait dériver la formule de tous les corps : pourquoi ne pas agir de même pour les équations chimiques, pourquoi s'exprimer dans deux langues différentes, lorsqu'une seule suffit ? On a choisi la formule de l'eau comme formule-type fondamentale, pour y rapporter celle des autres corps, parce que c'est la formule qui se prête le mieux à toutes les transformations : eh bien ! opérons de même pour les réactions, choisissons une forme de réaction-type et rapportons-y toutes les autres réactions ; rien ne s'y oppose, puisque les équations chimiques ne sont que des images, et qu'elles ne peuvent exprimer les transformations qui se passent réellement dans l'intérieur des corps qui se transforment.

Le principe de l'adoption d'une réaction-type étant admis, il restait à choisir la forme la plus convenable. Evidemment, on ne pouvait choisir mieux que la double décomposition, car c'est la forme de réaction la plus fréquente, et elle seule peut s'appliquer à toutes les réactions ; en effet, nous avons vu qu'on pouvait expliquer par une double décomposition toutes les réactions qui, au premier abord, paraissent être le résultat d'une substitution, tandis qu'on ne pourrait expliquer les doubles décompositions réelles par des substitutions. Le choix de la double décomposition comme réaction-type est d'autant plus heureux qu'il entraîne, comme nous avons pu l'apprécier dans le cours, à une étude plus approfondie de la science, en ce sens qu'elle oblige de passer par toutes les réactions intermédiaires pour arriver au résultat final. Un seul exemple suffira pour démontrer ce fait : Lorsqu'on chauffe un mélange de nitre (oxyde de nitryle et de potassium) avec du soufre, il se produit une réaction très-énergique, il se dégage des vapeurs nitreuses et il se forme de l'oxyde de sulfuryle et de potassium. Les chimistes représentent cette réaction par l'équation :

Digitized by Google

$$4\,O\begin{cases}AzO^2\\K\end{cases} + S,S = 2\,O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases} + 4\,AzO$$

En réalité, les choses ne se passent pas ainsi, il se forme des produits intermédiaires par lesquels nous sommes obligés de passer, si nous voulons expliquer cette réaction au moyen de doubles décompositions. Le nitre est décomposé par la chaleur en présence du soufre, en oxyde de potassium et anhydride de nitryle :

$$2\,O\begin{cases}AzO^2\\K\end{cases} + 2\,O\begin{cases}AzO^2\\K\end{cases} = 2\,O\begin{cases}K\\K\end{cases} + 2\,O\begin{cases}AzO^2\\AzO^2\end{cases}$$

Ce dernier est aussitôt dédoublé par la chaleur en oxygène et vapeurs nitreuses :

$$O\begin{cases}AzO^2\\AzO^2\end{cases} + O\begin{cases}AzO^2\\AzO^2\end{cases} = 3\,O,O + 2\,AzO,AzO$$

L'oxygène, à l'état naissant, se porte sur le soufre, pour former de l'oxyde de sulfuryle :

$$3\,O,O + S,S = O,SO^2 + O,SO^2$$

Celui-ci se combine à l'oxyde de potassium pour former de l'oxyde de sulfuryle et de potassium :

$$2\,O,SO^2 + 2\,O\begin{cases}K\\K\end{cases} = O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases} + O\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases}$$

Tous les faits connus nous prouvent que les choses doivent se passer ainsi, mais toutes ces réactions se suivent dans un intervalle tellement court, qu'on ne perçoit que le résultat final, le sel de potassium et les vapeurs nitreuses.

§ 2135. Il nous reste maintenant à démontrer comment on peut expliquer, au moyen de doubles décompositions, les réactions qui, au premier abord, paraissent appartenir à une autre forme. On peut les classer en 5 cas :

§ 2136. — I. Les réactions que l'on attribue à une substitution d'atomes. Nous avons déjà cité un exemple au § 20 (action du chlorure d'hydrogène sur le zinc), voyons un autre exemple : L'eau est décomposée par le potassium, il se produit de l'oxyde de potassium et un dégagement d'hydrogène. Cette réaction paraît être le résultat du déplacement de l'hydrogène de l'eau par le potassium. Mais on peut expliquer le dégagement de l'hydrogène au moyen de deux doubles décompositions qui se suivent dans un intervalle tellement court que nos sens ne perçoivent que le résultat final. Ainsi, dans une première double décomposition, une molécule de potassium donnerait, avec une molécule d'eau, une molécule d'oxyde de potassium et une molécule d'hydrure de potassium :

$$O\begin{cases}H\\H\end{cases} + K,K = O\begin{cases}K\\H\end{cases} + H,K$$

Mais l'hydrure de potassium n'est qu'un produit intermédiaire dont l'existence n'est qu'instantanée, au contact d'une seconde molécule d'eau son atome de potassium s'échange aussitôt contre un atome d'hydrogène, pour former une seconde molécule d'oxyde de potassium et une molécule d'hydrogène :

$$O\begin{cases}H\\H\end{cases} + H,K = O\begin{cases}K\\H\end{cases} + H,H$$

Cette réaction ne peut pas paraître absurde, car on a constaté l'existence de l'hydrure de potassium, on sait que l'hydrogène et le potassium se combinent à l'état naissant, c'est-à-dire à l'état dans lequel il se trouve lors de la première double décomposition.

§ 2137. — II. Si l'on admet que toutes les réactions ne sont que des doubles décompositions, il s'ensuit que les deux membres de toutes les équations chimiques ne pourront avoir que deux termes; et cependant il existe des réactions où l'on obtient 2 et même 4 espèces de produits. Pour expliquer ce fait, on admet qu'il se forme d'abord deux produits, mais que l'existence de l'un des deux n'est que momentanée, aussitôt formé il se dédouble en deux autres corps, et on obtient ainsi 3 produits. Si ce dédoublement se porte sur les deux produits, on obtient quatre corps. Exemples :

Lorsqu'on chauffe un mélange de manganyle et d'oxyde de sulfuryle, on obtient : de l'oxyde de sulfuryle et de manganosum, de l'eau et de l'oxygène. L'hydrogène basique de l'oxyde de sulfuryle s'échange contre le manganèse du manganyle pour former de l'oxyde de sulfuryle et de manganosum et du suroxyde d'hydrogène :

$$2\,MnO,MnO + 2\,O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = 2\,O^2\begin{cases}SO^2\\Mn^2\end{cases} + 2\,O^2H^2$$

Mais le suroxyde d'hydrogène ne subsiste qu'un instant, il se dédouble aussitôt en eau et oxygène Dans ce cas, on sépare les produits du dédoublement par un trait et on écrit l'équation comme suit :

$$2\,MnO,MnO + 2\,O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = 2\,O^2\begin{cases}SO^2\\Mn^2\end{cases} + \frac{2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}}{O.O}$$

§ 2138. — III. Il arrive quelquefois que par l'action de deux corps l'un sur l'autre, on n'obtienne qu'un seul produit. Alors nous admettons qu'il se forme deux corps, mais que ces deux corps se réunissent aussitôt qu'ils se produisent pour former un seul composé. Exemple : Lorsqu'on chauffe du sulfure de potassium au contact de l'air, il se produit de l'oxyde de sulfuryle et de l'oxyde de potassium :

$$2S\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. + 4O,O = 2O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. + 2O,SO^2$$

Mais ces deux corps se combinent aussitôt pour former de l'oxyde de sulfuryle et de potassium, de sorte que la réaction devient ;

$$2S\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. + 4O,O = 2O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right.$$

On voit donc que deux corps peuvent opérer dans leur sein une double décomposition, lors même qu'on n'obtient qu'un seul produit renfermant la somme des éléments mis en présence de part et d'autre; seulement alors les produits de la double décomposition, au lieu de se séparer, restent unis.

§ 2139. — IV. La combinaison directe de deux corps, qui paraît être une simple addition d'atomes, est en réalité une double décomposition. En effet, la molécule du chlore, par exemple, renfermant 2 atomes, et celle de l'hydrogène 2 atomes, on est naturellement conduit à considérer la formation du chlorure d'hydrogène comme le résultat d'un échange entre 1 atome de chacun de deux éléments :

$$Cl,Cl + H,H = Cl,H + Cl,H$$

De même, l'hydrogène se combine avec l'oxygène, un atome d'oxygène s'échange contre 2 atomes d'hydrogène :

$$O,O + 2H,H = O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Nous rangeons, dans ce cas, les réactions que l'on considère comme étant le résultat d'additions d'atomes.

§ 2140. — V. Si l'on admet que la combinaison directe peut être considérée comme le résultat d'une double décomposition, on se décidera sans peine à appliquer la même interprétation au phénomène inverse, c'est-à-dire à la décomposition des corps. En effet, rien ne s'oppose à admettre que deux molécules de même nature peuvent réagir l'une sur l'autre et échanger leurs éléments ou plutôt leurs radicaux. La décomposition de l'oxyde de mercure par la chaleur s'écrira :

$$O\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right. = O,O + 2Hg,Hg$$

2 atomes de mercure s'échangent contre 1 atome d'oxygène.

L'oxyde de nitryle se décompose par la chaleur en eau et anhydride de nitryle qui se dédouble en oxygène et vapeurs nitreuses :

$$2O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. + 2O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. = 2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + \frac{3\,O,O}{2\,AzO,AzO}$$

Le radical nitryle s'échange pour le radical hydrogène.

A la chaleur rouge, l'anhydride de sulfuryle se décompose en oxygène et anhydride de bisulfuryle :

Digitized by Google

$$0,SO^2 + 0,SO^2 = 0,0 + 2\,SO^2 = 0,0 + 2 0,SO$$

Le radical sulfuryle s'échange contre le radical oxygène.

ÉQUIVALENTS DES RADICAUX. — ATOMICITÉ.

§ 2141. Pour comparer entr'eux les radicaux, on les rapporte tous au radical hydrogène, et on les appelle *monatomiques, biatomiques, triatomiques, tétratomiques....* suivant que, dans les doubles décompositions, ils se substituent à 1,2,3,4.... atomes d'hydrogène ; ou, ce qui revient au même, suivant qu'ils se combinent à 1,2,3,4.... atomes d'hydrogène.

Nous aurons à considérer :

1°. L'atomicité des éléments ou plutôt des radicaux simples.

2°. L'atomicité des radicaux composés.

1°. *ATOMICITÉ DES RADICAUX SIMPLES.*

§ 2142. L'atomicité d'un radical simple se mesure par le nombre d'atomes d'hydrogène avec lequel ce radical se combine, ou par le nombre d'atomes d'hydrogène qu'il peut remplacer dans les doubles décompositions. Supposons, par exemple, que l'on veuille déterminer l'atomicité de l'oxygène On sait que la quantité pondérable d'oxygène qui se combine à 1 d'hydrogène, pour former de l'eau, est égale à 8. Le poids atomique de l'oxygène étant 16, on en déduit que 1 atome ou 16 d'oxygène se combinent à 2 ou 2 atomes d'hydrogène. On dira donc que l'oxygène est *biatomique*. On peut déduire l'atomicité de l'oxygène de la loi sur les volumes, on sait quo 1 volume ou atome d'oxygène se combine à 2 volumes ou atomes d'hydrogène.

La quantité pondérable de chlore qui se substitue ou qui se combine à 1 d'hydrogène. est égale à 35,50. Comme cette quantité représente le poids atomique du chlore, on en déduit que le chlore est monatomique.

Le radical, dont on veut déterminer l'atomicité, peut ne pas se combiner avec l'hydrogène ; dans ce cas on peut le comparer à un autre élément monatomique, tels que le chlore, le brôme, etc.

Le même élément peut souvent se combiner ou se substituer à plusieurs atomes d'hydrogène ou d'un autre élément monatomique ; il en résulte, ou bien que l'on doit admettre une seule atomicité, on bien que le radical peut posséder autant d'atomicités qu'il peut remplacer d'atomes d'hydrogène. Les chimistes se sont partagés à cet égard, les uns regardent l'atomicité comme invariable, d'autres admettent plusieurs atomicités pour le même élément.

§ 2143. MM. Kékulé et Naquet admettent l'atomicité invariable. Alors l'atomicité d'un élément est la quantité d'hydrogène ou de chlore qu'il faut pour saturer 1 atome de cet élément. Voyons donc ce que ces savants expriment par le mot saturation. On dit qu'un élément est saturé, lorqu'il est combiné à la plus grande quantité possible d'hydrogène ou d'un élément

monatomique. Ainsi, par exemple, la combinaison la plus hydrogénée du carbone, c'est-à-dire celle où le carbone est combiné à la plus forte proportion d'hydrogène, est représentée par CH^4 on en conclut que le carbone est tétratomique.

La plus grande quantité de chlore qui puisse se combiner à 1 atome de phosphore est de 5 atomes, il en résulte que le phosphore est pentatomique. Le bore se combine avec 3 atomes de chlore, le bore est donc triatomique. La combinaison saturée de l'étain avec le chlore est représentée par $SnCl^4$, on en conclut que l'etain est tétratomique.

De ce qui précède, il suit qu'un atome monatomique demande, pour se saturer 1 atome monatomique, 2 atomes monatomiques exigent 2 atomes monatomiques, enfin *n* atomes monatomiques demandent *n* atomes d'un autre élément monatomique pour se saturer. Mais, il serait absurde de croire, comme la fait voir M. Kékulé, que pour saturer *n* atomes d'un élément biatomique, il faille 2 *n* atomes d'un élément monatomique ; que pour saturer 2 atomes d'un élément tétratomique, il faille 8 atomes monatomiques. M. Kékulé admet que les atomes des éléments polyatomiques sont rivés ensemble par une portion de l'affinité qui réside dans chacun d'eux, et que chaque atome perd une affinité par son union avec son voisin. M. Kékulé explique ces faits par des constructions graphiques très-ingénieuses et que nous allons examiner. Prenons d'abord un atome d'un élément biatomique qu'il représente par le symbole (fig 53), cet atome présente deux centres d'attraction auxquels pourront venir s'adapter 2 atomes d'un élément monatomique, alors la molécule du corps qui en résulte sera représentée par la fig. 54 ; l'atome biatomique sera alors saturé et ne pourra plus se combiner à aucun autre corps. Supposons maintenant 2 atomes d'un élément biatomique, présentant chacun 2 centres attractifs, ils se présenteront dans la position indiquée par la fig. 55, de manière à se neutraliser réciproquement chacun une unité d'affinité, il ne restera donc plus que deux centres d'attraction *a* et *b* capables d'attirer 2 atomes monatomiques pour se saturer fig. 56. Supposons maintenant 7 atomes biatomiques, comme c'est le cas pour l'oxyde de perchloryle Cl^2O^7. Les 7 atomes d'oxygène se soudent les uns aux autres, chacun d'eux perd une affinité par suite de sa combinaison avec son voisin, de sorte qu'il ne reste qu'une affinité libre à chaque extrémité, où vient s'adapter 1 atome de chlore monatomique (fig. 57), alors la combinaison est saturée.

Passons à un autre exemple, supposons 2 atomes d'un élément tétratomique, ils présentent chacun 4 unités de force ; mais comme le montre la fig. 58 il y a 2 unités de force neutralisées par la réunion de ces 2 atomes, de sorte qu'il n'en reste plus que 6 disponibles ; et la molécule saturée possède la forme fig. 59. C'est ce qui fait dire à M. Naquet que le fer est tétratomique, car, la combinaison saturée du fer avec le chlore étant Fe^2Cl^6, pour que les 2 atomes de fer puissent s'accoler 6 atomes de chlore monatomiques, il faut que chacun des atomes de fer présente 4 unités de force, comme le montre la disposition précédente.

Digitized by Google

Examinons, d'après ces principes quel est l'atomicité des éléments connus. Nous venons de voir plus haut que le chlore est monatomique, il en est de même nécessairement du brôme, de l'iode, et du fluor; tous ces corps forment avec l'hydrogène un composé analogue à celui que forme le chlore. Nous avons déterminé également l'atomicité de l'oxygène et nous avons vu que ce corps est biatomique. Il en est de même du soufre ; en effet : la quantité pondérable de soufre qui se combine à 1 d'hydrogène pour former le composé saturé sulfure d'hydrogène est 16,21. Le poids atomique du soufre étant 32, il s'ensuit que 1 atome de soufre se combine à 2 atomes d'hydrogène, ou en d'autres termes que le soufre est biatomique. On peut en dire autant du sélénium et du tellure.

Le bore se combine avec 3 atomes de chlore, élément monatomique, le bore est donc triatomique.

Passons au carbone. M. Kékulé a montré le premier la tétratomicité du carbone. Voici sur quels faits il s'est basé Dans toutes combinaisons saturées du carbone, 1 atome de cet élément fixe toujours 4 atomes monatomiques ou 2 atomes biatomiques. Ainsi, la combinaison saturée du carbone avec l'oxygène est l'anhydride de carbonyle ou 1 atome de carbone fixe 2 atomes d'oxygène. Cette combinaison pourra être représentée par la fig 60. Si nous examinons les composés que le carbone forme avec l'hydrogène, nous trouvons que la plus forte quantité d'hydrogène qui puisse entrer en combinaison avec 1 atome de carbone est 4 atomes, le composé formé est représenté par la fig. 61. Si nous prenons une autre combinaison saturée renfermant 2 atomes de carbone, d'après les principes de M. Kekulé 2 unités de force sont neutralisées par la combinaison de 1 atome de carbone avec 1 atome de carbone, il ne reste donc plus que 6 centres attractives (fig. 62) et le composé saturé sera représenté par la formule C^2H^6.

De même 3 atomes de carbone tétratomiques exigent pour se saturer 8 atomes d'hydrogène (fig. 63), le composé saturé a pour formule C^3H^8.

En continuant ainsi, on trouve que *n* atomes de carbone ou d'un élément tétratomique M exigent, pour se saturer $2n + 2$ atomes d'un élément monatomique N. La formule générale de ces composés sera donc $M^n N^{2n+2}$.

Des considérations analogues s'appliquent au silicium. Berzélius et la plupart des chimistes modernes avaient d'abord admis pour les composés du silicium les formules Si^2O^3, $SiCl^3$, $SiFl^3$...; en d'autres termes on a toujours considéré le silicium comme un élément triatomique, Mais, les sels de carbonyle et les sels de silicium présentent la plus grande analogie, ces sels ne présentent la même chaleur atomique que pour autant que l'on adopte pour les poids atomiques du carbône et du silicium les nombres 12 et 28. D'un autre côté M. Régnault a montré que le chlorure de silicium possédait la même chaleur atomique que les chlorures d'étain et de titane, et il en déduit $SiCl^4$ pour la formule du chlorure de silicium, c'est-à-dire 28 pour le poids atomique de cet élément.

Passons maintenant aux groupes des métaux négatifs qui, d'après cette théorie, doivent être pentatomiques. Le phosphore peut se combiner à 5 atomes de chlore, il peut donc fixer 5 atomes d'un élément monatomique pour se saturer, le phosphore est donc pentatomique. L'azote, par son analogie avec le phosphore, sera aussi pentatomique. A côté de ces corps viennent se ranger, par analogie, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth et l'uranium. Ces deux derniers ne forment pas de composés correspondant aux chlorures Cl^5.R mais leurs analogies avec l'antimoine doivent les faire classer à côté de ces corps. Nous nous proposons de revenir plus loin sur l'atomicité de ce groupe d'éléments.

Quant à l'atomicité des métaux positifs, elle est basée sur la quantité de chlore que ces corps peuvent prendre pour se saturer, et en admettent les poids atomiques de Régnault. Les chlorures de potassium, de sodium, de lithium, de rubidium, de cæsium et d'argent ont pour formule Cl,M ; c'est-à-dire qu'un atome de métal se combine a 1 atome monatomique. Ces métaux sont donc monatomiques.

En admettant les nouveaux poids atomiques, les chlorures de calcium, de baryum, de strontium, de magnésium, de zinc, de cadmium, de cuivre et de mercure ont pour formule Cl^2,M. Un atome de ces éléments fixe 2 atomes d'un élément monatomique, ils sont donc biatomiques. L'or se combine à 3 atomes de chlore pour former le chlorure Cl^3,Au et il est triatomique.

On range parmi les métaux tétratomiques, l'aluminium, le glucinium, le manganèse, le fer, le chrôme, le cobalt, le nickel, le plomb, le platine et le palladium. La tétratomicité des 3 derniers est basée sur ce qu'ils fixent, pour se saturer, 4 atomes de chlore pour former des chlorures Cl^4,M. On ne connait pas de chlorures semblables formés par les autres métaux, on ne connait que des chlorures Cl^6,M^2. Voici comment on explique leur tétratomicité. Prenons, je suppose, le fer. Ce métal forme deux séries de composés avec le chlore. L'un, le chlorure de ferrosum, a pour formule Cl^2,Fe; le fer fixe ici 2 atomes de chlore et est biatomique. L'autre est le chlorure de ferrieum Cl^6,Fe^2; dans ce composé le radical ferricum fixe 6 atomes de chlore et parait être hexatomique. Ce radical est formé par la réunion de 2 atomes de ferrosum et on ne peut admettre que 2 atomes biatomiques peuvent former, par leur réunion, un radical hexatomique. C'est pour lever cette difficulté que l'on a dû admettre que chacun des atomes du radical ferricum était, non pas biatomique, mais tétratomique; ces deux atomes, par leur réunion, échangent entr'eux une unité d'affinité, de manière qu'il ne reste plus que 6 centres attractifs au lieu de 8. C'est ce que nous montre la fig. 65. Le radical ferrieum Fe^2 ne peut donc se combiner qu'avec 6 atomes d'un élément monatomique ou bien avec 3 d'un élément biatomique. Ceci étant admis pour le fer, il a bien fallu adopter cette manière de voir pour l'aluminium, le manganèse, le cobalt, le nickel et le chrôme, dont les composés sont isomorphes avec ceux du fer. Le plomb est tétratomique

Digitized by Google

dans l'oxyde PbO^2; mais il ne donne pas de composés saturés avec les éléments monatomiques (Cl^2,Pb — Br^2,Pb — Io^2,Pb — Fl^2,Pb).

On ne connait pas de métaux positifs pentatomiques.

On range parmi les métaux hexatomiques, le molybdène, le tungstène, l'iridium, le rhodium et le ruthénicum. Un atome de ces éléments fixe 6 atomes d'un élément monatomique; leurs chlorures saturés ont pour formule Cl^6,M. De ce qui précède, voici la classification des corps telle que le proposent les partisans de l'atomicité invariable :

1°. MÉTAUX NÉGATIFS.

Monatomiques.	Biatomiques.	Triatomiques.	Tétratomiques	Pentatomiques.
Chlore, Brôme, Iode, Fluor, Hydrogène,	Oxygène, Soufre, Sélénium, Tellure,	Bore,	Silicium, Carbone, Zirconium, Tantale, Titane, Etain, Niobium,	Azote, Phosphore, Arsenic, Antimoine, Bismuth, Uranium,

2° MÉTAUX POSITIFS.

Monatomiques.	Biatomiques.	Triatomiques.	Tétratomiques	Pentatomique*	Hexatomiques
Potassium, Sodium, Lithium, Rubidium, Cœsium, Argent,	Calcium, Barynm, Strontium, Magnésium Cérium, Lanthane, Dydimium, Yttrium, Erbium, Terbium, Thorium, Zinc, Cadmium, Cuivre, Mercure,	Or, Vanadium,	Aluminium Glucinium, Manganèse Fer, Chrôme, Cobalt, Nickel, Plomb, Platine, Palladium,		Molybdène Tungstene, Iridium, Rhodium, Ruthénium

Pour désigner l'atomicité des radicaux, M. Odling place à droite de leurs symboles et sous forme d'exposant autant d'apostrophes que le radical représente d'équivalents en hydrogène, et si le radical est monatomique il ne place aucun signe. Exemples :

Digitized by Google

Lorsqu'on dépasse 3 apostrophes, on emploie les chiffres romains; exemples :
Cl, O', Bo''', C^{IV}, Ph^{V}.

Telle est la théorie de l'atomicité invariable admise par MM. Kékulé et Naquet.

§ 2144. MM. Odling, Williamson et Wurtz admettent, au contraire, que l'atomicité des corps élémentaires varient avec les combinaisons dans lesquelles ils sont engagés. Je crois convenable, dit M. Wurtz, d'appliquer le mot atomicité à l'idée la plus large, idée aussi ancienne que la théorie atomique, savoir, cette capacité de combinaison variable d'un corps pour un autre, qui va s'épuisant par degrés, comme nous le montre la loi de Dalton (loi des proportions multiples). L'atomicité absolue ou maximum, que quelques personnes nomment atomité, apparait alors comme un cas particulier de la puissance de la combinaison que les corps exercent; elle en est la manifestation complète. Au reste, on voit qu'il s'agit ici d'une question de mots: les idées sont nettement séparées l'une de l'autre.

Ainsi, d'après cette manière de voir, un corps possède autant d'atomicités qu'il forme de composés en se combinant avec un élément monatomique. Alors l'atomicité d'un élément est représentée par la somme des éléments monatomiques qui sont entrés en combinaison avec lui. C'est ainsi que le phosphore est triatomique dans le chlorure de phosphoricum Cl^3Ph''' et pentatomique dans le chlorure de chlorophosphoryle Cl^5Ph^{V}. L'étain est biatomique dans le chlorure d'étain Cl^2Sn'', et tétratomique dans le chlorure de chlorostannyle Cl^4Sn^{IV}.

On peut aussi déterminer l'atomicité d'un corps lorsqu'il entre en combinaison avec un élément polyatomique. Exemples : Le carbone est biatomique dans le carbonyle CO et tétratomique dans l'anhydride de carbonyle CO^2, le phosphore est triatomique dans l'oxyde de phosphoricum O^3Ph^2 et pentatomique dans l'oxyde de phosphoryle O^5Ph^2.

Cependant l'atomicité ne peut pas toujours être déterminée par la somme des affinités de l'élément polyatomique avec lequel il est combiné, elle ne le peut que lorsque toutes les affinités de ce dernier sont saturées par l'élément dont on veut mesurer l'affinité; c'est le cas pour les exemples précédents. Mais il arrive souvent que les atomes de l'élément polyatomique se neutralisent mutuellement leurs affinités de façon qu'il ne reste que 2 centres attractifs aux extrémités; nous avons vu ce cas se produire dans l'oxyde de perchloryle (fig. 57), les affinités des 7 atomes d'oxygène se neutralisent mutuellement, de sorte qu'il ne reste que 2 forces d'affinité libres.

De même, on ne pourra dire que le fer est tétratomique dans la pyrite FeS^2, le manganèse hexatomique dans l'oxyde de manganyle MnO^3. Dans le premier les deux atomes de soufre peuvent perdre chacun une affinité par leur action mutuelle, dans le second les 3 atomes d'oxygène accolés ne laissent que deux affinités libres aux extrémités.

On ne peut donc mesurer l'atomicité d'un élément avec exactitude, que dans les combinaisons qu'il forme avec les éléments monatomiques.

M. Wurtz admet également que le fer est tétratomique dans le radical

Digitized by Google

ferrosum ; que deux atomes de ce radical soudés ensemble donnent lieu au radical ferricum mais que ces deux atomes échangeant chacun une force d'affinité, il ne reste plus que 6 unités de force capables de fixer 6 éléments monatomiques.

La classification des corps, d'après cette théorie, reste la même que celle que nous avons donnée plus haut.

§ 2145. Nous croyons que, dans ces théories très-ingénieuses sur l'atomicité, l'on a trop abandonné l'idée de *radical* pour s'attacher à celle de l'élément et que l'on a été par là conduit un peu à l'arbitraire. Gerhardt le dit, et l'on est tous d'accord sur ce point, on ne doit pas se méprendre sur le sens du mot radical, *l'expression de radical doit être prise dans le sens de rapport, et non dans celui de corps isolable ou isolé;* on doit donc distinguer le radical hydrogène du gaz hydrogène, le radical chlore du chlore libre. M. Wurtz l'a bien compris en admettant que le même élément peut posséder plusieurs atomicités, mais il nous semble qu'il n'a pas encore été assez loin. Ne l'oublions pas, la science que nous étudions aujourd'hui est basée sur les radicaux, et ce que nous devons rechercher c'est l'équivalent ou si l'on veut l'atomicité des radicaux et non l'atomicité des éléments. C'est ce que nous allons essayer de développer sans sortir de cette idée. Nous commencerons par les radicaux simples, et nous adopterons les nouveaux poids atomiques. Nous avons vu que les radicaux sont dits : *monatomiques*, *biatomiques*, *triatomiques* etc., suivant que, dans les doubles décompositions, ils remplacent 1, 2, 3 fois etc. le radical hydrogène ou un autre radical monatomique tels que le chlore, le brôme, etc.

Rien donc de plus simple que de déterminer l'atomicité des radicaux qui ne se combinent au radical hydrogène que dans une seule proportion ; cette atomicité est mesurée par le nombre d'atomes d'hydrogène fixé par un atome de ce radical. Ce cas est donc le même que dans les théories précédentes. Exemples.

La quantité d'hydrogène qui se combine à 1 atome ou 35,50 de chlore, pour former du chlorure d'hydrogène est représentée par 1 ; le radical chlore est donc monatomique. Le chlorure d'hydrogène est le seul composé que forme le chlore avec l'hydrogène, le radical chlore ne possède donc qu'une atomicité. Il en est de même de ses analogues le brôme, l'iode, le fluor et le cyanogène (1). Nous ferons observer que, dire qu'un radical se combine à une certaine quantité d'un autre radical, c'est la même chose que si l'on dit : ce radical se substitue à cette quantité du second radical dans les doubles décompositions, puisque nous admettons que la combinaison directe est une double décomposition (§ 2139).

La quantité du radical hydrogène, qui se combine à 1 atome ou 16 d'oxygène pour former de l'eau, est représentée par 2 c'est-à-dire 2 atomes. Le radical

---

(1) Nous ajoutons le cyanogène, parce que, quoiqu'étant formé de deux éléments, il joue le rôle de radical simple et peut être considéré comme tel, nous voulons rester dans l'idée de radical et non dans celle de corps élémentaire.

Digitized by Google

oxygène est donc l'équivalent de 2 atomes d'hydrogène, il est biatomique. L'oxygène se combine bien en proportion plus forte avec l'hydrogène dans l'eau oxygénée où il serait monatomique mais nous avons vu que dans les suroxydes l'oxygène se trouve dans un état tout particulier, à l'état d'ozone; on ne peut donc prendre ce genre de composés pour mesurer l'atomicité des radicaux qu'ils renferment. L'ozone est un état allotropique de l'oxygène il possède un groupement moléculaire qui lui est propre et il se comporte tout différemment de l'oxygène. Nous n'aborderons donc pas ces composés dans la détermination de l'atomicité des radicaux.

Le soufre forme avec l'hydrogène un composé analogue à l'eau, c'est le sulfure d'hydrogène; dans ce corps 2 atomes d'hydrogène sont combinés à 1 atome ou 32 de soufre ; ce dernier radical est donc aussi biatomique. Le sélénium et le tellure sont dans le même cas.

L'azote forme avec l'hydrogène un composé qui est l'ammoniaque. Dans ce composé 14 d'azote y sont combinés avec 3 d'hydrogène, c'est-à-dire dans la proportion de 1 atome du premier pour 3 du second ; l'azote est donc triatomique. Le phosphore forme un composé semblable qui est le phosphure d'hydrogène gazeux et dans lequel 1 atome de phosphore est combiné à 3 atomes d'hydrogène pour former la molécule du phosphure d'hydrogène représentant 2 volumes. A ces deux corps on doit ajouter leurs analogues l'arsenic, l'antimoine, le bismuth et l'uranium.

Le potassium se combine au chlore pour former un seul composé dans lequel 39 ou 1 atome de potassium est combiné à 35,5 ou 1 atome de chlore, ce qui veut dire que le radical potassium est monatomique. Il en sera de même de ses semblables le sodium, le lithium, le rubidium et le cæsium.

L'argent forme un composé avec le chlore qui est formé par la combinaison de 108 ou 1 atome d'argent et 35,50 ou 1 atome de chlore ; l'argent est donc monatomique.

Les radicaux calcium, strontium, baryum, magnésium, zinc, cadmium forment avec le chlore des chlorures dans lesquels 71 ou 2 atomes de chlore y sont combinés avec 1 atome de radical, ces radicaux sont donc biatomiques.

§ 2146. Nous venons de passer en revue les corps qui ne se combinent qu'en une seule proportion avec l'hydrogène ou le chlore, et qui ne peuvent, par conséquent former qu'un radical simple. Mais si le corps peut former plusieurs composés avec les radicaux monatomiques, ils pourront donner, dans quelques cas, plusieurs radicaux d'atomicités différentes. Nous disons dans quelques cas, parce que l'on ne peut pas toujours fixer l'atomicité d'un radical par le nombre d'atomes de radical monatomique avec lesquels il est combiné ; ce radical peut entrer dans un composé sous la forme d'un radical composé, et alors ce composé ne peut servir à la mesure de l'atomicité du radical simple. Pour être plus compréhensible prenons le phosphore, et supposons que l'on veuille mesurer l'atomicité de ce radical au moyen de sa combinaison avec le chlore. Le phosphore peut former 2 chlorures, dans l'un Cl^3,Ph 1 atome de phosphore est combiné à

Digitized by Google

3 atomes de chlore, dans l'autre Cl^5,Ph 1 atome du premier est uni 5 atomes du second. Dirons-nous pour cela que le phosphore peut donner lieu à 2 radicaux, l'un triatomique et l'autre pentatomique ? Evidemment non, et pour mieux faire comprendre notre idée, au lieu de prendre ces chlorures, nous allons prendre les deux oxydes correspondant O^3Ph^2 et O^5Ph^2 ce qui revient au même. Nous ne contestons pas la triatomicité du phosphore dans le premier, mais nous n'admettons pas que, dans le second composé, le phosphore constitue un autre radical pentatomique. S'il en était ainsi, l'anhydride de phosphoryle devrait s'écrire $O^5\left\{\begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\right.$ et l'oxyde hydraté devrait avoir pour formule rationnelle $O\cdot\left\{\begin{matrix}Ph\\H^3\end{matrix}\right.$. Or, cette formule n'est pas exacte, l'oxyde de phosphoryle est un oxyde tribasique qui peut former 3 genres de sels bien définis, il ne peut renfermer que 3 atomes d'hydrogène basique et sa formule doit s'écrire $O^3\left\{\begin{matrix}PhO''\\H^3\end{matrix}\right.$. Dans ce composé, un atome de radical phosphoricum triatomique est uni à 1 atome d'oxygène bibasique pour former un radical composé triatomique ; l'atome de phosphoricum et l'atome d'oxygène échangent chacun une unité d'affinité de sorte qu'il ne reste que 3 unités de force. Le phosphore n'existe donc pas, dans ce composé, à l'état de radical simple, et il ne peut y être considéré qu'uni à 1 atome d'oxygène pour former 1 radical composé dont la triatomicité est représentée par la fig. 65. Le chlorure Cl^5,Ph devra s'écrire par une formule analogue, c'est-à-dire par $Cl^3,(PhCl^2)''$. Le phosphore est uni à 2 atomes de chlore pour former le radical composé chlorophosphoryle dont la triatomicité est représentée par la fig. 66.

Ce que nous venons de dire pour le phosphore, s'applique aussi à l'azote, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth et l'uranium.

Le carbone forme avec l'hydrogène une foule de composés ; les chimistes qui, pour la détermination de l'atomicité, ont recours aux composés saturés, regardent le carbone comme élément tétratomique, nous avons vu que la série des hydrocarbures saturés pouvaient être représentées par C^nH^{2n+2} Mais il existe aussi une autre série d'hydrocarbures non saturés qui a pour formule générale C^nH^{2n}, et dans laquelle le carbone est biatomique. C'est cette dernière que nous prenons pour base dans la détermination de l'atomicité du carbone. Les hydrocarbures de la première série doivent être considérés comme des hydrures de radicaux composés de carbone et d'hydrogène, comme nous l'indiquons ci-après :

Série saturée			2e série
CH^4	=	H,CH^3	CH^2
C^2H^6	=	H,C^2H^5	C^2H^4
C^3H^8	=	H,C^3H^7	C^3H^6
.		. .	.
.		.	.
.		.	.
C^nH^{2n+2}	=	H,C^nH^{2n+1}	C^nH^{2n}

On connaît encore d'autres séries d'hydrocarbures, aussi ne pouvons-nous fixer positivement l'atomicité du carbone au moyen de ces composés, et doit-on avoir recours aux composés oxygénés. Le carbone forme avec l'oxygène 2 composés, le carbonyle CO et l'anhydride de carbonyle CO^2. Ce dernier est un oxyde bibasique dont l'anhydride doit s'écrire O,CO''; dans ce composé le carbone s'y trouve uni à l'oxygène pour former un radical composé biatomique, que nous représentons par la fig. 67; nous ne pouvons donc prendre ce composé pour déterminer l'atomicité du carbone. Nous aurons recours au carbonyle CO dans lequel le carbone est biatomique.

En admettant pour le silicium le poids atomique 28 on doit le placer à côté du radical carbone, et il sera comme lui biatomique. On ne connait pas le silicyle SiO'' correspondant au carbonyle, mais on connait d'autres composés analogues à ceux que forme le carbone, ce sont :

$$SiO^2 = O,SiO''$$
$$SiH^4 = H.SiH^3$$
$$Cl^4,Si = Cl^2,SiCl^{2''}$$
$$Fl^4Si = Fl^2,SiFl^{2''}$$

L'étain forme 2 composés avec l'oxygène SnO et SnO^2. Dans le premier, le radical étain est biatomique, dans le second il est tétratomique; examinons donc si, dans l'oxyde SnO^2, l'étain s'y trouve à l'état de radical simple ou à l'état de radical composé, c'est-à-dire si l'on doit représenter la formule par O^2Sn^{iv} ou O,SnO'', et les oxydes hydratés par $O^4\left\{\begin{matrix}Sn^{iv}\\H^4\end{matrix}\right.$ ou $O^2\left\{\begin{matrix}(SnO)''\\H^2\end{matrix}\right.$.
Or, le composé $O^4\left\{\begin{matrix}Sn^{iv}\\H^4\end{matrix}\right.$ n'est pas connu, cet oxyde ne contient que 2 atomes d'hydrogène basique capables d'être remplacés par un radical de base. Il est donc plus rationnel de le considérer comme un oxyde du radical SnO'' (stannyle), tout comme on écrit l'oxyde $CO^2 = O,CO''$. C'est donc l'oxyde SnO qui fixe l'atomicité de l'étain, qui est biatomique comme le carbone. Ses chlorures seront alors représentés par les formules Cl^2,Sn'' et $Cl^2,(SnCl^2)''$. Le titane et le tantale sont dans le même cas.

Pour terminer ce cas, il nous reste à examiner un autre groupe de radicaux, le molybdène, le tungstène et le vanadium (1). Le molybdène forme avec l'oxygène 3 composés bien connus, MoO, MoO^3 et MoO^2. Des considérations analogues à celles que nous venons d'exposer nous engagent à considérer le second comme un oxyde bibasique du radical $(MoO^2)''$ et à l'écrire $O^2\left\{\begin{matrix}MoO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right.$, tout comme l'oxyde de chrômyle et de manganyle. Si nous considérons les 2 autres oxydes, on voit que le radical molybdène est biatomique

(1) Nous adoptons pour le vanadium un poids atomique double de celui adopté aujourd'hui, et nous le rangeons à côté du molybdène, nous donnons à son oxyde la même formule qu'à l'oxyde de molybdyle.

dans le premier MoO et tétratomique dans le troisième MoO^2; on connait les chlorures correspondant Cl^2,Mo'' et Cl^4,Mo^{IV}. Le molybdène peut donc former 2 radicaux simples différents, le premier appelé *molybdosum* est biatomique, nous le représentons par Mo''; le second nommé *molybdicum* est tétratomique, on l'écrira par le symbole Mmo^{IV} (nous allons revenir plus loin sur cette notation). Nous rangeons à côté du molybdène, le tungstène et le vanadium.

§ 2147. Pour terminer l'étude de l'atomicité des radicaux simples, il nous reste à examiner les corps qui peuvent donner lieu à des radicaux simples d'atomicités différentes. Commençons par le fer. Le fer peut former 2 chlorures. Dans le premier 56 ou 1 atome de fer est combiné à 71 ou 2 atomes de chlore, le radical fer y est donc biatomique. Dans le second, le fer est combiné au chlore dans la proportion de 1 atome de fer pour 3 atomes de chlore et l'on devrait en conclure que le radical fer y est triatomique. Mais on sait que la plus petite quantité de fer qui entre dans les combinaisons de ferricum est 112, c'est-à-dire 2 atomes de fer; la molécule du chlorure devra donc s'écrire Cl^6,Fe^2 et non Cl^3,Fe, le radical Fe^2 est donc l'équivalent de 6 atomes de chlore et il est hexatomique. Pour désigner ces deux radicaux différents, nous savons que nous les avons nommés : *ferrosum* et *ferricum*. Pour les distinguer dans les formules, nous nous servirons de la notation de M. Odling; le radical qui possède l'équivalent le plus faible en hydrogène s'écrit par le symbole ordinaire, ainsi le radical ferrosum sera représenté par Fe''; pour désigner le radical dont l'équivalent en hydrogène est maxima, on répète la première lettre du symbole de sorte que Ffe^{IV} représente le radical ferricum, Ffe représente 2 atomes de fer 112.

Il nous parait que la tétratomicité du fer ainsi que celle de ses analogues l'aluminium, le manganèse, le chrôme etc., telle qu'on l'admet aujourd'hui n'est pas un fait suffisamment établi. Cette hypothèse explique parfaitement que deux atomes de ferrosum tétratomiques donnent, en s'unissant, du ferricum hexatomique, comme nous l'avons vu plus haut § 2143. Mais il est d'autres faits avec lesquels elle est en contradiction. Le chlorure de ferrosum Cl^2Fe ne serait pas une combinaison saturée, car, si le fer est tétratomique il doit encore rester 2 unités d'affinités disponibles, le composé saturé devrait être représenté par la formule $Cl^4.Fe$; or ce composé n'est pas connu. Il est vrai qu'on pourrait nous répondre que l'on connait un sulfure S^2Fe (pyrite) où le fer parait être tétratomique et que notre objection n'est pas fondée. Nous voulons bien l'admettre, mais voici d'autres faits qui nous viennent encore à l'appui de notre contradiction. La tétratomicité du fer entraine nécessairement celle du manganèse et du chrôme. Or, on connait des composés de ces métaux qui ont pour formules MnO^7, CrO^7; le composé du chrôme CrO^7 n'est pas bien connu, mais la composition de l'oxyde de permanganyle MnO^7 est bien établie, il forme des sels bien déterminés.

Il est prouvé que ce composé est isomorphe avec l'oxyde de perchlo-

ryle Cl^2O^7. Pour expliquer la formation de ce dernier corps on dit que les 7 atomes d'oxygène sont rivées l'une a l'autre, qu'elles se neutralisent réciproquement une unité de force, de manière qu'il ne reste plus aux extrémités que deux centres attractifs où viennent s'adapter 2 atomes de chlore monatomiques (§ 213 fig. 57). Cette hypothèse doit nécessairement s'appliquer à son isomorphe MnO^7, seulement ici les deux unités de force disponibles sont neutralisées par 1 atome de manganèse, lequel doit donc être biatomique. Ajoutons encore que le chlorure correspondant Cl^{14},Mn existe. La biatomicité du manganèse et du chrôme entraîne nécessairement celle du fer, de l'aluminium, etc.

Nous devons admettre parconséquent que le radical ferricum est un atome double qui fonctionne comme un radical composé possedant une atomicité qui lui est propre et qui est indépendante de l'atomicité du ferrosum. Rien ne s'oppose à admettre cette hypothèse, nous voyons ce fait se produire dans les radicaux composés formés d'éléments différents. Ainsi, par exemple, le radical composé nitryle AzO^4 fonctionne comme radical monatomique, cependant il est formé de 1 atome d'azote monatomique et 2 atomes d'oxygène biatomique. Comment expliquer qu'un atome triatomique forme, avec 2 atomes biatomiques, un radical composé monatomique? Nous considérons donc le radical ferricum comme un radical composé, c'est une agrégation perticuliere du fer, c'est un atome ou plutôt un radical hexatomique.

Nous avons dit que la plus petite quantité de fer qui entre dans les composés de ferricum est représentée par 112, et nous avons été conduits ainsi a représenter le radical ferricum par Fe^2 et le chlorure par

$$Cl^6,Fe^{2\,vi}$$

et non par la formule dédoublée

$$Cl^3,Fe$$

En effet, la densité de vapeur du chlorure de ferricum est 11,39; son poids moléculaire est donc :

$$11,39 \times 28,88 = 328,9$$

Ce chiffre représente 2 atomes de fer et 6 atomes de chlore :

$$112 + 213 = 327$$

Ce que nous venons de dire pour le fer s'applique au cérium, au manganèse, au chrôme, au cobalt et au nickel. L'aluminium ne forme qu'un seul chlorure correspondant au chlorure de ferricum, c'est le chlorure d'aluminicum Cl^6,Aal^{vi}. Le radical aluminicum $Aal = Al^2$ est aussi hexatomique. A côté de l'aluminium, nous avons rangé le glucinium, le zirconium, le thorium, le terbium, l'erbium, l'ytrium, le lanthane et le didymium.

Le cuivre et le mercure forment deux chlorures; dans les uns 1 atome de métal y est combiné avec 1 atome ou 35,50 de chlore, ce sont les chlorures de cuprosum et de mercurosum Cl,Cu et Cl,Hg, les radicaux cupro-

Digitized by Google

sum et mercurosum sont donc monatomiques. Dans les autres, 1 atome de radical y est combiné à 2 atomes de chlore, ce sont les chlorures de cupricum et de mercuricum Cl^2,Ccu'' et Cl^2,Hhg'' ; les radicaux cupricum et mercuricum sont biatomiques.

Généralement on double les formules des chlorures de cuprosum et de mercurosum, et on les écrit $Cl^2,Cu^{2''}$ et $Cl^2,Hg^{2''}$. On considère alors les radicaux cuprosum et mercurosum comme des radicaux biatomiques formés par la réunion de 2 atomes de cupricum et de mercuricum biatomiques ; ces derniers perdent une affinité en se soudant à son voisin, et il en résulte des couples Cu^2 et Hg^2 biatomiques.

Nous avons cru devoir dédoubler ces formules et représenter ces chlorures par

$$Cl,Cu \text{ et } Cl,Hg$$

Nous nous appuyons pour cela sur la densité de vapeur du chlorure de mercurosum qui est 8,21. Son poids moléculaire sera donc représenté par

$$8{,}21 \times 28{,}88 = 237{,}1$$

Ce chiffre représente 1 atome de chlore et 1 atome de mercure.

$$35{,}50 + 200 = 235{,}50$$

Ainsi le cuivre et le mercure peuvent, suivant les circonstances, jouer le rôle de radical monatomique ou de radical biatomique, c'est-à-dire que ces deux radicaux constituent des agrégations toute particulières de la matière cuivre et mercure; c'est le même cas que pour le fer.

Le platine forme 2 chlorures : le chlorure de platinosum et le chlorure de platinicum dont les formules atomiques sont représentées par : $Cl,^2Pl''$ et Cl^4,Ppl^{IV}; le radical platinosum Pl est biatomique, le radical platinicum Ppl tétratomique. Nous rangeons dans la même famille les radicaux osmiosum Os, iridiosum Ir, rhodiosium Rh, palladiosum Pd, et ruthéniosum Ru, ainsi que les radicaux osmicum Oos, iridicum Iir, palladicum Ppd et ruthénicum Rru.

L'osmium, l'iridium, le rhodium, et le ruthénium forment encore d'autres chlorures dans lesquels 2 atomes de métal représentant 1 de radical, y sont combinés à 6 atomes de chlore : ces radicaux sont donc hexatomiques et pour les distinguer des précédents nous les avons nommés : sesqui-osmicum, sesqui-iridicum, sesqui-rhodicum et sesqui-ruthénicum. Pour les noter, nous écrirons deux fois la lettre majuscule du symbole, c'est-à-dire que nous les désignerons par OOs, IIr, RRh, RRu.

Nous avons cru devoir ranger le zirconium, le thorium, l'yttrium, le lanthane et le didymium à côté de l'aluminium par suite de l'analogie que présentent leurs oxydes ; nous avons assigner à ces derniers une formule analogue à l'alumine et nous avons modifié en ce sens les poids atomiques de M. Wurtz. Au reste, ces métaux sont encore peu connus et leur existence est même contestée. Nous n'avons rien dit non plus d'un autre métal douteux le wasium. Les recherches de M. J. Nicklès, reprises plus tard par M. Popp, ont montré que le wasium n'était pas un corps simple, mais

un corps composé d'yttrium, de terbium et de didymium. Un autre fait non moins important est résulté de ces recherches ; la chute du wasium a entrainé celle de l'erbium et du terbium ; l'existence du lanthane est fortement menacée, et de tous les corps simples du groupe yttro-cérique, il n'y a peut-être, en ce moment, que l'yttrium et le cérium dont l'autonomie soit hors de doute. L'erbium et le terbium ne sont que des mélanges de cérium et de didyme en proportions variables. Le lanthane, lui aussi, ne parait pas autre chose.

§ 2148. Voici un essai de classification des radicaux simples d'après leur atomicité.

TABLEAU DES RADICAUX SIMPLES AVEC LEUR ATOMICITÉ ET LEUR SYMBOLE.

1°. RADICAUX SIMPLES NÉGATIFS.

Monatomiques.	Biatomiques.	Triatomiques.	Tétratomiques	Pentatomiques.	Hexatomiques.
Chlore = Cl	Oxygène = O	Azote = Az			
Brôme = Br	Soufre = S	Phosphore = Ph			
Iode = Io	Sélénium = Se	Arsenic = As			
Fluor = Fl	Tellure = Te	Antimoine = Sb			
Cyanogène = Cy	Carbone = C	Bismuth = Bi			
	Silicium = Si	Uranium = Ur			
	Étain = Sn	Bore = Bo			
	Titane = Ti				
	Tantale = Ta				
	Pélopium = Pe				
	Niobium = Nb				
	Ilménium = Il				

2°. RADICAUX SIMPLES

Monatomiques.	Biatomiques.	Triatomiques.
Hydrogène = H	Calcium = Ca	Auricum = Aau
Cœsium = Cs	Baryum = Ba	
Rubidium = Rb	Strontium = Sr	
Potassium = K	Magnésium = Mg	
Sodium = Na	Tungstosum = Tg	
Lithium = Li	Molybdosum = Mo	
Thallium = Th	Vanadiosum = Vd	
Argentosum = Ag	Chromosum = Cr	
Cuprosum = Cu	Manganosum = Mn	
Mercurosum = Hg	Cerosum = Ce	
Aurosum = Au	Ferrosum = Fe	
	Cobaltosum = Co	
	Nickelosum = Ni	
	Zinc = Zn	
	Cadmium = Cd	
	Plomb = Pb	
	Cupricum = Ccu	
	Mercuricum = Hhg	
	Argenticum Aag ?	
	Platinosum = Pl	
	Osmiosum = Os	
	Iridiosum = Ir	
	Rhodiosum = Rh	
	Palladiosum = Pd	
	Ruthéniosum = Ru	

Digitized by Google

POSITIFS.

Tétratomiques.	Pentatomiques.	Hexatomiques.
Molybdicum = Mmo		Aluminicum = Aal = Al^2
Tungsticum = Ttg		Glucinicum = Ggl = Gl^2
Vanadicum = Vvd		Zirconicum = Zzr = Zr^2
Platinicum = Ppl		Thoricum = Tto = To^2
Osmicum = Oos		Yttricum = Yyt = Yt^2
Iridicum = Iir		Lanthanicum ?
Palladicum = Ppd		Didymicum ?
Ruthénicum = Rru		Erbicum ?
		Terbicum ?
		Cericum = Cce = Ce^2
		Ferricum = Ffe = Fe^2
		Manganicum=Mmn=Mn^2
		Chrómicum = Ccr = Cr^2
		Cobalticum = Cco = Co^2
		Nickelicum = Nni = Ni^2
		Sesqui-Osmicum = OOs
		Sesqui-Iridicum = IIr
		Sesqui-Rhodicum = RRh
		Sesqui-Ruthénicum=RRu

Cette classification ne peut pas servir certainement pour l'étude des corps simples considérés sous le rapport de leurs propriétés, elle servira cependant de base à une classification des corps élémentaires que nous exposerons plus loin.

II. *ATOMICITÉ DES RADICAUX COMPOSÉS.*

§ 2149. Les radicaux composés sont dits, comme les radicaux simples, *monatomiques. biatomiques, triatomiques.....* suivant qu'ils remplacent dans les doubles décompositions 1, 2, 3... atomes d'hydrogène.

Ainsi, le radical nitryle AzO^2 se substitue toujours à 1 atome d'hydrogène, il est dit monatomique ; le radical sulfuryle SO^2 remplace toujours 2 atomes d'hydrogène il est donc biatomique ; le radical phosphoryle PhO est triatomique parce que, dans les doubles décompositions, il se substitue à 3 atomes d'hydrogène.

L'atomicité d'un radical composé se mesure donc par la quantité d'hydrogène à laquelle il peut se substituer ou bien par la quantité d'hydrogène ou d'un autre radical monatomique à laquelle il se combine. Avant d'exposer la règle suivie pour déterminer l'atomicité des radicaux composés, nous devons exposer une loi fondamentale qui sert de base à cette règle.

On dit qu'un composé est *saturé* lorsqu'il ne peut plus se combiner directement avec aucun autre élément. Ainsi, l'eau OH^2, l'anhydride de carbonyle CO^2, l'ammoniaque AzH^3, l'anhydride de sulfuryle SO^3 etc. sont des combinaisons saturées, parce qu'elles ne peuvent plus se combiner à d'autres éléments; prises comme un tout elles sont indifférentes. Le carbonyle CO, le sulfuryle SO^2 ne sont pas saturés car ils peuvent se combiner tous deux à 2 atomes de chlore pour former les composés Cl^2,CO et Cl^2,SO^2. Les combinaisons saturées de carbone et l'hydrogène sont très nombreuses, elles peuvent être représentées par la formule générale C^nH^{2n+2}; ce sont :

$C\,H^4$	C^4H^{10}	C^7H^{16}
C^2H^6	C^5H^{12}	C^8H^{18}
C^3H^8	C^6H^{14}	C^9H^{20}
		$C^{10}H^{22}$

Si l'on considère le composé C^3H^8 et si l'on fait réagir du chlore sur ce corps, on voit que le chlore ne pourra s'y combiner qu'en lui enlevant de l'hydrogène :

$$C^3H^8 \;+\; Cl,Cl \;=\; Cl,C^3H^7 \;+\; Cl,H$$

Ce composé se comporte donc comme un hydrure H,C^3H^7 dont l'atome d'hydrogène s'est échangé contre 1 atome de chlore ; le composé obtenu Cl,C^3H^7 est saturé comme le premier. Le composé C^3H^7 se comporte donc comme un radical composé monatomique et il peut se combiner à un autre radical monatomique.

Si ce radical perd 2 atomes d'hydrogène, on obtient le radical C^3H^5 non

Digitized by Google

saturé ; ce dernier a besoin alors pour se saturer de se combiner avec 2 atomes d'hydrogène ou d'un autre radical monatomique H^2,C^3H^6 ou Cl^2,C^3H^6. Ce radical est donc biatomique.

Si l'on prend maintenant le radical C^3H^5, on trouve que pour se saturer il doit se combiner à 3 atomes d'hydrogène ou d'un radical monatomique ; en d'autres termes il est triatomique ; Cl^3,C^3H^5 : Br^3,C^3H^5.

Si du composé saturé CO^2 (anhydride de carbonyle) on retranche le radical biatomique O il reste comme résidu le radical CO qui est biatomique.

De ce qui précède on déduit la loi suivante : *Chaque atome d'hydrogène ou de radical monatomique, qui est retranché d'une combinaison saturée, augmente d'autant son équivalent en hydrogène ;* réciproquement, *chaque atome d'hydrogène ou de radical monatomique ajouté à un composé non saturé, diminue d'autant son équivalent en hydrogène.*

D'après cette loi, pour déterminer l'atomicité d'un radical composé, il suffit de voir combien d'atomes de radical monatomique ou de radical biatomique il lui faut pour se saturer. Ainsi le radical C^3H^6 demande, pour se saturer, 2 atomes de radical monatomique ou 1 atome de radical biatomique. Le radical C^3H^5 est triatomique parce qu'il exige, pour se saturer, 3 atomes d'un radical monatomique.

Nous allons citer des exemples de cette loi pris dans la chimie inorganique.

$OH^2 - H = (OH)'$
Eau

$AzO^3H - (OH)' = (AzO^2)'$
Oxyde de nitryle — nitryle

$ClO^3H - (OH)' = (ClO^2)'$
Oxyde de chloryle — chloryle

$SO^4H^2 - 2\,(OH)'' = (SO^2)''$
Oxyde de sulfuryle — sulfuryle

$Cl^2,CO - Cl^2 = (CO)''$
Chlorure de carbonyle — carbonyle

$PhO^4H^3 - 3\,(OH)' = (PhO)'''$
Oxyde de phosphoryle — phosphoryle

$Cl^5,Ph - Cl^3 = (PhCl^2)'''$
Chlorure de chlorophosphoryle — chlorophosphoryle

$AzO^2H - (OH)' = (AzO)'$
Oxyde de binitryle — binitryle

$ClO^4H - (OH') = (ClO^3)'$
Oxyde de perchloryle — perchloryle

$SO^3H^2 - 2(OH)' = (SO)''$
Oxyde de bisulfuryle — bisulfuryle

$SnO^3H^2 - 2(OH)' = (SnO)''$
Oxyde de stannyle — stannyle

$Cl^4Sn - Cl^2 = (SnCl^2)''$
Chlorure de chlorostannyle — chlorostannyle

$AsO^3H^3 - 3(OH)' = As'''$
Oxyde d'arsénicum — arsénicum

$Cl^3,As - Cl^3 = As'''$
Chlorure d'arsenicum

TABLEAU COMPRENANT LES RADICAUX COMPOSÉS INORGANIQUES AVEC LEURS SYMBOLES.

Monatomiques.	Biatomiques.	Triatomiques.
SÉRIE NITRIQUE.	SÉRIE SULFURIQUE	SÉRIE PHOSPHORIQUE
Tétranitryle = Az^2O	Sulfuryle = $SO^{2\prime\prime}$	Phosphoryle = PhO'''
Binitryle = AzO	Bisulfuryle = SO''	Arsényle = AsO'''
Nitryle = AzO^2	Sélényle = $SeO^{2\prime\prime}$	Antimonyle = SbO'''
SÉRIE CHLORIQUE.	Bisélényle = SeO''	Bismuthyle = BiO'''
Perchloryle = ClO^3	Telluryle = $TeO^{2\prime\prime}$	Uranyle = UrO'''
Chloryle = ClO^2	Bitelluryle = TeO''	Sulfophosphoryle = PhS'''
Bichloryle = ClO	Chlorosulfuryle = $SCl^{4\prime\prime}$	Sulfarsényle = AsS'''
Periodyle = IoO^3	Chlorobisulfuryle = $SCl^{2\prime\prime}$	Sulfantimonyle = SbS'''
Iodyle = IoO^2	SÉRIE CARBONIQUE.	Sulfobismuthyle = BiS'''
Bromyle = BrO^2	Carbonyle = CO''	Sulfuranyle = UrS'''
	Sulfocarbonyle = CS''	Chlorophosphoryle = $PhCl^2$
	Chlorocarbonyle = $CCl^{2\prime\prime}$	Chlorarsényle = $AsCl^{2\prime\prime\prime}$
	SÉRIE STANNIQUE.	Chlorantimonyle = $SbCl^{2\prime\prime\prime}$
	Stannyle = SnO''	Chlorobismuthyle = $BiCl^{2\prime\prime\prime}$
	Titanyle = TiO''	Chloruranyle = $UrCl^{2\prime\prime\prime}$
	Tantalyle = TaO''	
	Plombyle = PbO''	
	Sulfostannyle = SnS''	
	Sulfotitanyle = TiS''	
	Sulfotantalyle = TaS''	
	Sulfoplombyle = PbS''	
	Chlorostannyle = $SnCl^{2\prime\prime}$	
	Chlorotitanyle = $TiCl^{2\prime\prime}$	
	SÉRIE MOLYBDIQUE.	
	Molybdyle = $MoO^{2\prime\prime}$	
	Tungstyle = $TgO^{2\prime\prime}$	
	Vanadyle = $VdO^{2\prime\prime}$	
	Sulfomolybdyle = $MoS^{2\prime\prime}$	
	Sulfotungstyle = $TgS^{2\prime\prime}$	
	Sulfovanadyle = $VdS^{2\prime\prime}$	
	Chloromolybdyle = $MoCl^{4\prime\prime}$	
	Chlorotungstyle = $TgCl^{4\prime\prime}$	
	Chlorovanadyle = $VdCl^{4\prime\prime}$	
	SÉRIE FERRIQUE	
	Chrômyle = $CrO^{2\prime\prime}$	
	Perchrômyle = $Cr^2O^{6\prime\prime}$	
	Manganyle = $MnO^{2\prime\prime}$	
	Permanganyle = $Mn^2O^{6\prime\prime}$	
	Ferryle = $FeO^{2\prime\prime}$	
	Sulfochrômyle = $CrS^{2\prime\prime}$	
	Sulfoferryle = $FeS^{2\prime\prime}$	
	Chloropermanganyle = Mn^2Cl^{12}	

Digitized by Google

THÉORIE DES TYPES.

§ 2150. Ce fut M. Dumas qui jeta la première base de la théorie des types, dans ses recherches concernant l'action du chlore et du brôme sur les composés organiques, ce fut lui qui donna le premier coup à la théorie électro-chimique de Berzélius. Dumas admettait que les composés chimiques constituaient un ensemble immuable; il admettait que l'on pouvait enlever un atome du tout pour le remplacer par un atome d'un autre élément ou d'un groupe d'éléments sans changer la constitution générale du système. Ce système constituait les types de M. Dumas. Ainsi, selon ce savant, l'hydrogène de l'acide acétique $C^2O^2H^4$ peut être remplacé successivement par 1, 2 et 3 atomes de chlore pour former les composés $C^2O^2H^3Cl$ $C^2O^2H^2Cl^2$ et $C^2O^2HCl^3$. Ces trois composés appartenaient, pour lui, au même type moléculaire.

Plus tard Laurent compara certains oxydes à l'eau dans laquelle l'hydrogène peut être remplacé en tout ou en partie par un métal. Ainsi, l'oxyde de potassium OK^2 était de l'eau OH^2 dans laquelle l'hydrogène était remplacé par du potassium.

La théorie des types fit encore un nouveau pas, lorsque M. Williamson fit remarquer que l'alcool était un oxyde hydraté du radical éthyle C^2H^5; il assimila l'alcool à de l'eau dans laquelle 1 atome d'hydrogène est remplacé par ce radical; l'éther était l'oxyde anhydre, c'est-à-dire qu'il contient 2 fois le radical éthyle; ils représentaient ces composés par les formules :

$$O,H,C^2H^5 \text{ et } O(C^2H^5)^2$$

M. Williamson a été plus loin, il a comparé ces composés non-seulement à l'eau, mais encore aux oxydes anhydres et hydratés. Le type eau était ainsi trouvé.

M. Wurtz et plus tard M. Hofmann avaient déjà auparavant fait remarquer que les ammoniaques composés pouvaient être considérés comme de l'ammoniaque dans lequel l'hydrogène est remplacé en tout ou en partie par un autre radical; et le type ammoniaque fut ainsi établi.

Enfin Gerhardt généralisa cette manière de voir, il élargit le type eau et le type ammoniaque et leur adjoignit les types hydrogène et chlorure d'hydrogène.

Gerhardt rapporta d'abord tous les composés à une même unité qu'il appela *unité de molécule* et de laquelle il fit dériver la formule de tous les autres corps, il les compara en outre sous le même volume. Quant à l'unité de molécule, dit Gerhardt, il n'est pas de corps qui convienne mieux à ce choix que l'eau, dont les éléments, si dissemblables par leurs aptitudes chimiques, interviennent dans le plus grand nombre de réactions connues. On pourrait sans doute prendre tout autre corps pour unité, mais on n'en choisirait certainement pas d'un usage plus commode. La molécule de l'eau est représentée par la formule OH^2 ou $O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$ elle représente 2 vo-

lumes de vapeur d'eau. La moléculo do tous les autres corps étant rapportée à celle de l'eau, doit nécessairement représenter 2 volumes do vapeur. Nous avons déjà vu au § 2125 qu'il devait en être ainsi, que le poids moléculaire des composés étaient comparés au poids moléculaire de l'hydrogène représentant 2 volumes ; nous avons vu aussi qu'il existait quelques exceptions pour certains corps dont la molécule représentait 4 volumes de vapeur au lieu de 2.

Après avoir formulé tous les corps d'après cette unité, il faut encore les classer méthodiquement, suivant leur ressemblanco plus ou moins grande, en un certain nombre de groupes pour lesquels on choisit des termes de comparaison; ces termes de comparaison constituent les types. Pour ranger des corps dans un même type, il ne suffit pas qu'ils présentent un ensemble de propriétés semblables, il suffit qu'ils soient susceptibles de subir des métamorphoses analogues. Il ne faudra donc pas s'étonner de voir classer dans le même type des corps tres-dissemblables par leurs propriétés et leurs fonctions chimiques, tels que les acides et les bases.

Notons aussi quo les formules ne représentent pas le groupement réel des atomes dans la molécule, le même corps pourra avoir plusieurs formules suivant le système de réactions qu'il doit représenter, il pourra donc appartenir tantôt à un type et tantôt à un autre type, suivant le système qu'il doit représenter. Nous nous sommes suffisamment étendus sur ce sujet au § 21 ; nous avons citer commo exemple l'essence d'amandes améros qui peut être considérée commo un hydruro H,C^8H^5O ou comme un oxyde $O\left\{\begin{matrix}C^7H^5\\H\end{matrix}\right.$ suivant le système de réactions qu'elle doit représenter ; et dans ces cas co composó appartiendra à deux types différents.

Après avoir adopté la formule de l'eau comme *type principal*, il sagit do montrer comment on en dérive la formule des autres corps, et quelles sont les formules-types qu'il convient do choisir pour obtenir une classification méthodique de tous les corps.

On fait dériver les corps du type eau, en remplaçant le radical oxygène ou le radical hydrogène do ce typo par d'autres radicaux simples ou composés. Ainsi, l'oxyde de potassium dérive de l'eau en remplaçant l'hydrogene par le radical potassium, si tout l'hydrogéno est remplacé on obtiont l'anhydride, s'il n'y a que la moitié on obtient l'oxyde hydraté :

$$O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \qquad O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. \qquad O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.$$

type eau. — anhydride de potassium. — oxyde de potasssium.

Le sulfure de potassium dérive de l'eau en remplaçant le radical oxygène par le radical équivalont soufre et le radical hydrogène par le radical potassium :

$$O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \qquad S\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. \qquad S\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.$$

Digitized by Google

§ 2151. Gerhardt a pensé que, pour obtenir une classification méthodique de tous les corps, quatre types suffisaient, ces quatre types sont :

L'eau ou oxyde d'hydrogène	$O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$	2 volumes
Le chlorure d'hydrogène	Cl,H	
L'ammoniaque ou azoture d'hydrogène . . .	$Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$	
L'hydrogène	H,H	

La formule moléculaire de tous les corps doit, comme nous le savons, représenter 2 volumes de vapeur, en outre le type fondamental est l'eau ; il s'ensuit nécessairement que la formule des types doit représenter 2 volumes et doit dériver elle-même du type eau. Nous avons vu au § 23 comment ces types dérivaient du type fondamental *eau*.

§ 2152. *Types condensés.* — Les formules-types, telles que nous venons de les donner, ne pouvaient suffire pour y rapporter la formule de tous les corps qui contenaient des radicaux polyatomiques. C'est pour parer à cet inconvénient que Gerhardt imagina les types condensés qui ne sont que les quatre types précédents doublés, triplés etc. Ainsi :

1°. Type eau simple et condensé :

$$O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \quad O^2\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right. \quad O^3\left\{\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right. \ldots\ldots$$

2°. Type chlorure d'hydrogène simple et condensé :

$$Cl,H \quad Cl^2,H^2 \quad Cl^3,H^3\ldots\ldots$$

3°. Type ammoniaque simple et condensé :

$$Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. \quad Az^2\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. \quad Az^3\left\{\begin{matrix}H^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right.\ldots\ldots$$

4°. Type hydrogène simple et condensé :

$$H,H \quad H^2,H^2 \quad H^3,H^3\ldots\ldots$$

Ainsi, l'oxyde de sulfuryle renferme le radical sulfuryle $(SO^2)''$ biatomique. ce composé dérivera donc du type eau doublé $O^2\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right.$ en remplaçant le radical hydrogène par le radical sulfuryle, et sa formule s'écrira :

$$O^2\left\{\begin{matrix}(SO^2)''\\H^2\end{matrix}\right. \text{ dérivant de } O^2\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right.$$

Le radical phosphoryle triatomique $(PhO)'''$ se substitue à 3 atomes d'hydrogène dans 3 molécules d'eau pour former l'oxyde de phosphoryle :

$$O^3\left\{\begin{matrix}(PhO)'''\\H^3\end{matrix}\right. \text{ dérivant de } O^3\left\{\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right.$$

Le chlorure de calcium dérive du type eau deux fois condensés en remplaçant 2 atomes d'hdrogène par le radical calcium biatomique :

$$Cl^2,Ca'' \text{ dérivant de } Cl^2,H^2$$

Voici encore d'autres exemples :

Cl^2,Ba'' dérivant de Cl^2,H^2
chlorure de baryum.

Cl^5,Ph''' dérivant de Cl^5,H^5
chlorure de phosphoricum.

Sb''',Sb'' dérivant de H^3,H^5
antimonicum.

§ 2153. *Types mixtes.* — De même qu'un radical polyatomique peut réunir en une seule molécule plusieurs molécules d'un même type, de même aussi un radical polyatomique peut réunir entr'elles plusieurs molécules de types différents. Ainsi, un radical biatomique peut réunir une molécule d'eau à une molécule de chlorure d'hydrogène en remplaçant dans chacun de ces types un atome d'hydrogène. Exemples :

$$\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\left\{\begin{matrix} (SO^2)'' \\ H \end{matrix}\right. \text{ dérivant du type mixte } \begin{matrix} O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right. \\ Cl,H \end{matrix} \text{ ou } \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H^2 \\ H \end{matrix}\right.$$

oxy-chlorure de sulfuryle.

$$\begin{matrix} O \\ S \end{matrix}\left\{\begin{matrix} (SO^2)'' \\ K^2 \end{matrix}\right. \text{ dérivant de } \begin{matrix} O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right. \\ S\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right. \end{matrix} \text{ ou } \begin{matrix} O \\ S \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right.$$

Oxysulfure de sulfuryle et de potassium.

$$\begin{matrix} O \\ Cl^2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Pb'' \\ Pb'' \end{matrix}\right. \text{ dérivant de } \begin{matrix} O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right. \\ Cl^2\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right. \end{matrix} \text{ ou } \begin{matrix} O \\ Cl^2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right.$$

Oxychlorure de plomb.

$$\begin{matrix} O^{15} \\ Cl^6 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} 10Sb''' \\ 2Sb''' \end{matrix}\right. \text{ dérivant de } \begin{matrix} O^{15}\left\{\begin{matrix} H^{15} \\ H^{15} \end{matrix}\right. \\ Cl^6,H^6 \end{matrix} \text{ ou } \begin{matrix} O^{15} \\ Cl^6 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H^{30} \\ H^6 \end{matrix}\right.$$

$$\begin{matrix} O \\ Az \end{matrix}\left\{\begin{matrix} (SO^2)'' \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right. \quad \begin{matrix} O \\ Az \end{matrix}\left\{\begin{matrix} CO'' \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right. \quad \begin{matrix} O \\ Az \end{matrix}\left\{\begin{matrix} PhO''' \\ H \\ H \end{matrix}\right. \text{ dérivant de } \begin{matrix} O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right. \\ Az\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right. \end{matrix} \text{ ou } \begin{matrix} O \\ Az \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H^2 \\ H^3 \end{matrix}\right.$$

Acide sulfamique. Acide carbamique. Acide phosphamique.

$$\begin{matrix} Cl^2 \\ Az \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Hg^2 \\ H^3 \end{matrix}\right. \text{ dérivant de } \begin{matrix} Cl^2,H^2 \\ Az\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right. \end{matrix} \text{ ou } \begin{matrix} Cl^2 \\ Az \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H^2 \\ H^3 \end{matrix}\right.$$

Chlorazoture de mercurosum.

Digitized by Google

§ 2154. *Types accessoires.* — Outre les quatre types principaux dont nous venons de parler, on peut aussi admettre l'existence de types accessoires dérivant des types principaux. Ainsi :

Le type eau possède comme types accessoires, les trois types :

$$S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \qquad Se\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \qquad Te\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Sulfure d'hydrogène.	Séléniure d'hydrogène.	Tellurure d'hydrogène.

Ils dérivent du type eau en remplaçant le radical oxygène par les radicaux soufre, sélénium et tellure.

Le type chlorure d'hydrogène possède quatre types accessoires qui dérivent du type chlorure d'hydrogène en remplaçant le radical chlore par les radicaux brôme, iode, fluor et cyanogène, ce sont :

Br,H	Io,H	Fl,H	Cy,H
Brômure d'hydrogène.	Iodure d'hydrogène	Fluorure d'hydrogène.	Cyanure d'hydrogène.

Enfin, si,dans le type ammoniaque, on remplace le radical azote par les radicaux phosphore, arsenic et antimoine, on obtient les types accessoires :

$$Ph\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. \qquad As\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. \qquad Sb\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Phosphure d'hydrogène.	Arséniure d'hydrogène.	Antimoniure d'hydrogène.

Les radicaux polyatomiques pourront réunir l'une à l'autre une ou plusieurs molécules d'un type accessoire à une ou plusieurs molécules de son type principal. Exemple :

$$\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}(SO^2)''\\K\\K\end{matrix}\right. \quad \text{dérivant du type conjugé} \quad \begin{matrix}O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.\\S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

Oxysulfure de sulfuryle et de potassium.

§ 2155. Lorsqu'on veut faire dériver un corps du type eau ou d'un autre type, il ne suffit pas de substituer, à l'un des radicaux du type, un radical pris arbitrairement dans la formule brute du corps, Il faut connaître au moins une réaction dans laquelle ce corps se métamorphose ou se produit, pour pouvoir déterminer la composition du radical qui doit être substitué aux élements du type duquel on veut le faire dériver. Ainsi, par exemple, la formule brute de l'oxyde de sulfuryle est SO^4H^2 ; irons-nous représenter l'oxyde de sulfuryle par la formule $O^3\left\{\begin{matrix}SO\\H^2\end{matrix}\right.$ c'est-à-dire, le faire dériver de $O^3\left\{\begin{matrix}H^4\\H^2\end{matrix}\right.$ en remplaçant H^4 par le radical pris arbitrairement SO, et supposé

Digitized by Google

tétratomique? Evidemment non. Chaque fois que l'oxyde de sulfuryle entre en conflit, c'est toujours le radical SO^2 qui s'en détache par l'effet des doubles décompositions, il doit donc être considéré comme un oxyde du radical sulfuryle SO^2 biatomique, et sa formule s'écrira par $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right.$ dérivant de $O^2\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right.$

Nous n'examinerons pas en détail les dérivés des différents types, ce serait nous répéter, nous renverrons à ce sujet au § 28 et suivants.

CLASSIFICATION DES CORPS SIMPLES ET COMPOSÉS.

§ 2156. Nous avons exposé au § 2148 une classification des radicaux simples basée sur leur atomicité. Comme il arrive que le même corps forme plusieurs radicaux simples d'atomicités différentes, on ne peut évidemment admettre cette classification pour l'étude des corps élémentaires considérés au point de vue de leurs propriétés. Pour cette étude, nous admettrons encore l'atomicité comme base de la classification. Si le corps ne forme qu'un seul radical, nécessairement l'atomité du radical sera aussi celle de l'élément. Si le même corps forme plusieurs radicaux simples d'atomicités différentes, nous admettrons comme étant celle du corps élémentaire, l'atomicité maximum, c'est-à-dire l'atomicité du radical qui entre dans les combinaisons saturées formées par ce corps :

I. — *CLASSIFICATION DES CORPS ÉLÉMENTAIRES.*

1°. MÉTAUX NÉGATIFS.

Monatomiques.	Biatomiques.	Triatomiques.
SÉRIE CHLORIQUE.	SÉRIE SULFURIQUE.	SÉRIE PHOSPHORIQUE.
Chlore.	Oxygène.	Azote.
Brome.	Soufre.	Phosphore.
Iode.	Sélénium.	Arsenic.
Fluor.	Tellure.	Antimoine.
Cyanogène.		Bismuth.
	SÉRIE CARBONIQUE	Uranium.
	Carbone.	SÉRIE BORIQUE
	Silicium.	Bore.
	SÉRIE STANNIQUE	
	Étain.	
	Titane.	
	Tantale.	
	Pélopium.	
	Niobium.	
	Ilménium.	

Digitized by Google

2°. MÉTAUX POSITIFS.

Monatomiques.	Diatomiques.	Triatomiques.	Tétratomiques	Pentatomiques.	Hexatomiques.
SÉRIE HYDRIQUE	SÉRIE BARYTIQUE	SÉRIE AURIQUE	SÉR" MOLYBDIQUE		SÉRIE FERRIQUE
					Aluminium.
Hydrogène.	Calcium.	Or.	Molybdène.		Glucinium.
Cæsium.	Baryum.		Tungstene.		Zirconium.
Rubidium.	Strontium.		Vanadium.		Thorium.
Potassium.	Magnésium.				Yttrium.
Sodium.			SÉR" PLATINIQUE		Cerium.
Lithium.	SÉRIE ZINCIQUE				Fer.
Thallium.			Platine.		Manganèse
	Zinc.		Palladium.		Chrome.
	Cadmium.				Cobalt.
	Plomb.				Nickel.
	SÉRIE CUIVRIQUE				SÉRIE IRIDIQUE
					Osmium.
	Cuivre.				Iridium.
	Mercure.				Rhodium.
	Argent.				Ruthénium.

Nous avons omis le lanthane, le didymium, l'erbium et le terbium dont l'existence comme corps simples parait être douteuse, il en est de même des deux nouveaux métaux, le wasium et l'indium.

II. — *CLASSIFICATION DES CORPS COMPOSÉS.*

§ 2157. Nous maintenons la classification que nous avons adoptée dans le cours de l'ouvrage, sauf quelques modifications provenant de l'adoption des poids atomiques de Régnault. Les poids atomiques de la plupart des métaux positifs étant doublés, il s'ensuit que leur atomicité est doublée et que leurs composés ont aussi une atomicitédouble, c'est ainsi par exemple que l'oxyde de baryum, qui était monatomique et s'écrivait $O\left\{\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right.$, devient biatomique et sa formule est $O^2\left\{\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right.$.

Nous divisons donc tous les corps composés en 3 grandes classes :

I. — Les dérivés du type eau.
II. — Les dérivés du type chlorure d'hydrogène.
III. — Les dérivés du type ammoniaque.

Chacune de ces classes se subdivise en deux catégories :

1°. Les composés négatifs.
2°. Les composés positifs.

Digitized by Google

Chacune de ces catégories se subdivise elle-même, suivant l'atomicité des composés qu'elles contiennent, en plusieurs familles. Enfin ces dernieres contiennent des séries de corps possédant un ensemble de propriétés communes et ces séries se composent de groupes.

La classification des corps composés n'est donc pas changée, nous l'avons réunie en un tableau comprenant tous les corps composés connus ; ce tableau nous fait voir aussi les termes manquant dans chacune des séries.

Nous avons déjà dit que la division des corps en corps négatifs et corps positifs est purement conventionnelle, elle ne repose sur aucune base bien déterminée ; tel corps, rangé par les uns dans les composés négatifs, l'est par d'autres dans les composés positifs. Nous avons dit que les corps tant simples que composés formaient une série continue (§ 81 et 299).

En coupant la série en deux, on obtient d'un côté les corps négatifs et de l'autre les corps positifs, mais rien n'indique en quel point de la sériecette division doit être opérée. Nous avons donné un essai de la formation des corps simples en série continue (§ 82). On peut également classer les oxydes en une série continue ; (les sulfures, chlorures, etc. correspondent aux oxydes) ; les extrémités de la série sont occupées par l'oxyde de sulfuryle et l'eau. A côté de l'oxyde de sulfuryle se placeront les acides forts, l'oxyde nitryle, les oxydes de phosphoryle, d'arsényle, etc. les acides faibles se rapprocheront du centre de la série. Au centre se placeront les oxydes qui peuvent jouer le rôle d'acide ou de base, tels sont : l'alumine, l'oxyde de zinc, etc. A l'extrémité droite de la série, c'est-à-dire à côté de l'eau, se placeront les bases fortes, les oxydes de potassium, de sodium, d'ammonium, de baryum, de calcium, de magnésium, etc. Au fur et à mesure qu'on s'éloigne de l'eau pour se rapprocher du centre, on rencontre des bases de plus en plus faibles.

Les propriétés d'un grand nombre d'oxydes ne sont pas encore assez bien connues pour assigner exactement la place que chacun d'eux occupe dans la série, mais il est hors de doute que cette série existe.

Digitized by Google

DES CORPS ORGANIQUES.

Suivant Berzélius tous les corps étaient formés de deux parties, c'étaient tout composé binaire ; la théorie du dualisme s'appuyait surtout sur la constitution des sels ; il se basait sur ce que ces corps se produisaient par la combinaison directe des acides avec les bases. Ainsi l'oxyde de sulfuryle et de baryum se produit par l'action de l'oxyde de sulfuryle sur l'oxyde de baryum. Mais ce composé se produit encore par l'action de l'anhydride de bisulfuryle sur le suroxyde de baryum, ou par l'action de l'oxygène sur le sulfure de baryum. Or, si la constitution moléculaire d'un corps devait, comme le dit Berzélius, se déduire de son mode de formation, on aurait pour ce composé 3 formules différentes :

$$SO^3 + BaO$$
$$SO^2 + BaO^2$$
$$O^4 + BaS$$

A l'appui de sa théorie Berzélius cite encore la décomposition des sels par la pile ; lorsqu'on soumet le sel précédent à l'action d'un courant électrique, il se divise en deux parties constituantes ; l'oxyde de sulfuryle qui se rend au pôle positif et l'oxyde de baryum qui se rend au pôle négatif ; et il avait basé sur ce fait sa belle théorie électro-chimique. Plus tard il fut démontré que l'argument du savant chimiste n'était pas fondé, il fut prouvé que sous l'action du courant électrique, le métal se séparait complètement du sel au pôle négatif, et que l'oxyde produit provenait de l'oxydation du métal par l'eau qui se décomposait à son tour.

Cette théorie si belle, si ingénieuse avait contre elle un défaut capital, elle s'appliquait parfaitement à la composition des corps inorganiques ; mais, malgré tous les efforts de Berzélius, elle ne put jamais s'appliquer aux composés organiques. Par cela seul, elle devait tomber tôt ou tard. Ce fut Dumas le premier qui combattit la théorie dualistique en disant que les corps organiques étaient formés par la réunion de groupes d'atomes. Cette idée fut développée plus tard par Laurent et enfin par Gerhardt qui en fit la base de sa théorie typique. Aujourd'hui, plus de distinction entre les chimies organiques et inorganiques. Les corps organiques et inorganiques peuvent être représentés par des formules analogues, ils ont des compositions semblables. Nous allons terminer notre travail par un aperçu des principaux corps organiques et de leurs formules typiques, avec leur classification en séries.

Digitized by Google

DÉRIVÉS DU TYPE EAU.

A. — OXYDES.

OXYDES NÉGATIFS OU ACIDES MONOBASIQUES.

1°. — *Série à radical* $C^nH^{2n-1}O$.

Acide formique $= O\left\{\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right.$

Acide acétique $= O\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right.$

Acide propionique $= O\left\{\begin{matrix}C^3H^5O\\H\end{matrix}\right.$

Acide butyrique $= O\left\{\begin{matrix}C^4H^7O\\H\end{matrix}\right.$

Acide valérique $= O\left\{\begin{matrix}C^5H^9O\\H\end{matrix}\right.$

Acide caproïque $= O\left\{\begin{matrix}C^6H^{11}O\\H\end{matrix}\right.$

Acine œnanthylique $= O\left\{\begin{matrix}C^7H^{13}O\\H\end{matrix}\right.$

Acide caprylique $= O\left\{\begin{matrix}C^8H^{15}O\\H\end{matrix}\right.$

Acide pelargonique $= O\left\{\begin{matrix}C^9H^{17}O\\H\end{matrix}\right.$

Acide rutique $= O\left\{\begin{matrix}C^{10}H^{19}O\\H\end{matrix}\right.$

Acide laurique $= O\left\{\begin{matrix}C^{12}H^{23}O\\H\end{matrix}\right.$

Acide cocinique $= O\left\{\begin{matrix}C^{13}H^{25}O\\H\end{matrix}\right.$

Acide myristique $= O\left\{\begin{matrix}C^{14}H^{27}O\\H\end{matrix}\right.$

Acide bénique $= O\left\{\begin{matrix}C^{15}H^{29}O\\H\end{matrix}\right.$

Acide palmitique $= O\left\{\begin{matrix}C^{16}H^{31}O\\H\end{matrix}\right.$

Acide margarique $= O\left\{\begin{matrix}C^{17}H^{33}O\\H\end{matrix}\right.$

Acide stéarique $= O\left\{\begin{matrix}C^{18}H^{35}O\\H\end{matrix}\right.$

Acide cérotique $= O\left\{\begin{matrix}C^{27}H^{53}O\\H\end{matrix}\right.$

Acide mélissique $= O\left\{\begin{matrix}C^{30}H^{59}O\\H\end{matrix}\right.$

2°. — *Série à radical* $C^nH^{2n-3}O$

Acide acrylique $= O\left\{\begin{matrix}C^3H^3O\\H\end{matrix}\right.$

Acine angélique $= O\left\{\begin{matrix}C^5H^7O\\H\end{matrix}\right.$

Acide pyrotérébique $= O\left\{\begin{matrix}C^6H^9O\\H\end{matrix}\right.$

Acide campholique $= O\left\{\begin{matrix}C^{10}H^{17}O\\H\end{matrix}\right.$

Acide hypogéique $= O\left\{\begin{matrix}C^{16}H^{29}O\\H\end{matrix}\right.$

Acide oleique $= O\left\{\begin{matrix}C^{18}H^{33}O\\H\end{matrix}\right.$

3°. — *Série à radical* $C^nH^{2n-5}O$.

Acide sorbique $= O\left\{\begin{matrix}C^6H^7O\\H\end{matrix}\right.$

4°. — *Série à radical* $C^nH^{2n-7}O$.

Acide hydrobenzoïque $= O\left\{\begin{matrix}C^7H^7O\\H\end{matrix}\right.$

Digitized by Google

5°. — *Série à radical* $C^nH^{2n-9}O$

Acide benzoïque = $O\left\{\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right.$

Acide toluique = $O\left\{\begin{matrix}C^8H^7O\\H\end{matrix}\right.$

Acide xylénique = $O\left\{\begin{matrix}C^9H^9O\\H\end{matrix}\right.$

Acide cuminique = $O\left\{\begin{matrix}C^{10}H^{11}O\\H\end{matrix}\right.$

Acide alphacyménique = $O\left\{\begin{matrix}C^{11}H^{13}O\\H\end{matrix}\right.$

6°. — *Série à radical* $C^nH^{2n-11}O$.

Acide cinnamique = $O\left\{\begin{matrix}C^9H^7O\\H\end{matrix}\right.$

ACIDES BIBASIQUES.

Ces acides renferment 2 atomes d'hydrogène basique. Dans les uns, 1 atome seulement de l'hydrogène basique peut être remplacé par un radical de base, dans les autres les 2 atomes sont remplaçables par un radical positif. De là 2 classes d'acides bibasiques.

1re Classe.

1°. — *Série à radical* $C^nH^{2n-2}O''$.

Acide glycollique = $O^2\left\{\begin{matrix}C^2H^2O''\\H^2\end{matrix}\right.$

Acide lactique = $O^2\left\{\begin{matrix}C^3H^4O''\\H^2\end{matrix}\right.$

Acide oxybutyrique = $O^2\left\{\begin{matrix}C^4H^6O''\\H^2\end{matrix}\right.$

Acide leucique = $O^2\left\{\begin{matrix}C^6H^{10}O''\\H^2\end{matrix}\right.$

2°. — *Série à radical* $C^nH^{2n-4}O''$.

Acide pyruvique = $O^2\left\{\begin{matrix}C^3H^2O''\\H^2\end{matrix}\right.$

Acide rocceliquе = $O^2\left\{\begin{matrix}C^{12}H^{20}O''\\H^2\end{matrix}\right.$

Acide ricinoleïque = $O^2\left\{\begin{matrix}C^{18}H^{32}O''\\H^2\end{matrix}\right.$

3°. — *Série à radical* $C^nH^{2n-6}O''$

Acide galacique = $O^2\left\{\begin{matrix}C^6H^6O''\\H^2\end{matrix}\right.$

4°. — *Série à radical* $C^nH^{2n-8}O''$.

Acide pyromucique = $O^2\left\{\begin{matrix}C^5H^2O''\\H^2\end{matrix}\right.$

5°. — *Série à radical* $C^nH^{2n-10}O''$.

Acide salicylique = $O^2\left\{\begin{matrix}C^7H^4O''\\H^2\end{matrix}\right.$

6°. — *Série à radical* $C^nH^{2n-12}O''$.

Acide coumarique = $O^2\left\{\begin{matrix}C^9H^6O''\\H^2\end{matrix}\right.$

Digitized by Google

7°. — *Série à radical* $C^nH^{2n-18}O''$

Acide benzilique $= O^2\begin{cases}C^{14}H^{10}O'' \\ H^2\end{cases}$

2° Classe.

1°. — *Série à radical* $C^nH^{2n-4}O^{2''}$

Acide oxalique $= O^2\begin{cases}C^2O^{2''} \\ H^2\end{cases}$

Acide malonique $= O^2\begin{cases}C^3H^2O^{2''} \\ H^2\end{cases}$

Acide succinique $= O^2\begin{cases}C^4H^4O^{2''} \\ H^2\end{cases}$

Acide pyrotartrique $= O^2\begin{cases}C^5H^6O^{2''} \\ H^2\end{cases}$

Acide adipique $= O^2\begin{cases}C^6H^8O^{2''} \\ H^2\end{cases}$

Acide pimélique $= O^2\begin{cases}C^7H^{10}O^{2''} \\ H^2\end{cases}$

Acide subérique $= O^2\begin{cases}C^8H^{12}O^{2''} \\ H^2\end{cases}$

Acide sébacique $= O^2\begin{cases}C^{10}H^{16}O^{2''} \\ H^2\end{cases}$

2°. — *Série à radical* $C^nH^{2n-10}O^{2''}$

Acide quinonique $= O^2\begin{cases}C^6H^2O^{2''} \\ H^2\end{cases}$

3°. — *Série à radical* $C^nH^{2n-12}O^{2''}$.

Acide phtalique $= O^2\begin{cases}C^8H^4O^{2''} \\ H^2\end{cases}$

Acide insolinique $= O^2\begin{cases}C^{10}H^8O^{2''} \\ H^2\end{cases}$

ACIDES TRIBASIQUES.

Ces acides possèdent 3 atomes d'hydrogène basique, suivant qu'ils peuvent échanger 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène basique contre un radical de base ; on les divise en 3 classes :

1re Classe.

On n'en connait qu'un très-petit nombre, savoir :

Acide glyoxylique $= O^3\begin{cases}C^2HO''' \\ H^3\end{cases}$

Acide glycérique $= O^3\begin{cases}C^3H^3O''' \\ H^3\end{cases}$

Acide dioxybutyrique $= O^2\begin{cases}C^4H^5O''' \\ H^3\end{cases}$

Acide oxysalicylique $= O^3\begin{cases}C^7H^3O''' \\ H^3\end{cases}$

2° Classe.

On n'en connait que deux :

Acide tartronique $= O^2\begin{cases}C^3HO^{2'''} \\ H^3\end{cases}$

Acide mallique $= O^3\begin{cases}C^4H^3O^{2'''} \\ H^3\end{cases}$

3° Classe.

On n'en connait pas.

ACIDES TÉTRABASIQUES.

On n'en connait que quatre :

Le premier ne peut échanger que 2 atomes d'hydrogène basique pour un radical de base, c'est l'acide gallique $= O^4\begin{cases}C^7H^2O^{iv} \\ H^4\end{cases}$

Deux peuvent échanger 2 atomes d'hydrogène basique :

Acide tartrique $= O^4 \left\{ \begin{array}{l} C^4H^2O^{2iv} \\ H^4 \end{array} \right.$ | ? $= O^4 \left\{ \begin{array}{l} C^5H^4O^{2iv}. \\ H^4 \end{array} \right.$

Le quatrième peut échanger 3 atomes d'hydrogène basique contre un radical de base, c'est l'acide citrique $= O^4 \left\{ \begin{array}{l} C^6H^4O^{\,4v} \\ H^4 \end{array} \right.$

ACIDES CONJUGUÉS.

Ces composés représentent des acides dans lesquels l'hydrogène du radical d'acide est remplacé en tout ou en partie par un autre radical (chlore brôme, iode, nitryle, sulfuryle, etc). On connait un grand nombre de ces composés, nous en citerons quelques-uns pour montrer leur mode de formation :

Acide trichloracétique $= O \left\{ \begin{array}{l} C^2Cl^3O \\ H \end{array} \right.$

Acide quadrichlorovalérique $= O \left\{ \begin{array}{l} C^5H^5Cl^4O \\ H \end{array} \right.$

Acide chlorobenzoïque $= O \left\{ \begin{array}{l} C^7H^4ClO \\ H \end{array} \right.$

Acide trichlorophtalique $= O^2 \left\{ \begin{array}{l} C^8HCl^3O^{2''} \\ H^2 \end{array} \right.$

Acide bromosalicylique $= O^2 \left\{ \begin{array}{l} C^7H^3BrO' \\ H^2 \end{array} \right.$

Acide tribromosalicylique $= O^2 \left\{ \begin{array}{l} C^7HBr^3O'' \\ H^2 \end{array} \right.$

Acide nitrobenzoïque $= O \left\{ \begin{array}{l} C^7H^4(AzO^2)O \\ H \end{array} \right.$

Acide nitrophtalique $= O^2 \left\{ \begin{array}{l} C^8H^3(AzO^2)O^{2''} \\ H^2 \end{array} \right.$

Acide nitropropionique $= O \left\{ \begin{array}{l} C^3H^4(AzO^2)O \\ H \end{array} \right.$

Acide sulfobenzoïque $= O \left\{ \begin{array}{l} C^7H^4(SO^2)O \\ H \end{array} \right.$

etc.

II. — OXYDES POSITIFS OU BASES ORGANIQUES.

Les bases organiques sont formées par la substitution, à l'hydrogène de l'eau, d'un radical hydrocarburé qui constitue les radicaux positifs organiques. Suivant que la substitution porte sur une partie ou sur tout l'hydrogène du type eau, on obtient les bases hydratées ou les bases anhydres. Les premières constituent les *alcools*, les secondes les *éthers*.

I°. — BASES MONATOMIQUES.

1°. — *Série à radical* C^nH^{2n+1} *correspondant aux acides à radical* $C^nH^{2n-1}O$

BASES HYDRATÉES OU ALCOOLS.	BASES ANHYDRES OU ÉTHERS.
Alcool méthylique ou oxyde de méthyle $= O \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ H \end{array} \right.$	Ether méthylique ou anhydride de méthyle $= O \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array} \right.$

Digitized by Google

Alcools	Ethers
Alcool éthylique ou oxyde d'éthyle $= O\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right.$	Ether éthylique ou anhydride d'éthyle $= O\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right.$
Alcool propylique ou oxyde de propyle $= O\left\{\begin{matrix} C^3H^7 \\ H \end{matrix}\right.$	Ether propylique ou anhydride de propyle $= O\left\{\begin{matrix} C^3H^7 \\ C^3H^7 \end{matrix}\right.$
Alcool butylique ou oxyde de butyle $= O\left\{\begin{matrix} C^4H^9 \\ H \end{matrix}\right.$	Ether butylique ou anhydride de butyle $= O\left\{\begin{matrix} C^4H^9 \\ C^4H^9 \end{matrix}\right.$
Alcool amylique ou oxyde d'amyle $= O\left\{\begin{matrix} C^5H^{11} \\ H \end{matrix}\right.$	Ether amylique ou anhydride d'amyle $= O\left\{\begin{matrix} C^5H^{11} \\ C^5H^{11} \end{matrix}\right.$
Alcool caproïque ou oxyde d'hexyle $= O\left\{\begin{matrix} C^6H^{13} \\ H \end{matrix}\right.$	
Alcool œnanthylique ou oxyde d'heptyle $= O\left\{\begin{matrix} C^7H^{15} \\ H \end{matrix}\right.$	
Alcool caprylique ou oxyde d'octyle $= O\left\{\begin{matrix} C^8H^{17} \\ H \end{matrix}\right.$	
Alcool cétylique ou oxyde de cétyle $= O\left\{\begin{matrix} C^{16}H^{33} \\ H \end{matrix}\right.$	Ether cétylique ou anhydride de cétyle $= O\left\{\begin{matrix} C^{16}H^{33} \\ C^{16}H^{33} \end{matrix}\right.$
Alcool cérylique ou oxyde de céryle $= O\left\{\begin{matrix} C^{27}H^{55} \\ H \end{matrix}\right.$	
Alcool mélissique ou oxyde de mélissyle $= O\left\{\begin{matrix} C^{30}H^{61} \\ H \end{matrix}\right.$	

2°. — *Série à radical* C^nH^{2n-7} *correspondant aux acides à radical* $C^nH^{2n-9}O$

Alcools	Ethers
Alcool benzylique ou oxyde de benzyle $= O\left\{\begin{matrix} C^7H^7 \\ H \end{matrix}\right.$	Ether benzylique ou anhydride de benzyle $= O\left\{\begin{matrix} C^7H^7 \\ C^7H^7 \end{matrix}\right.$
Alcool toluique ou oxyde de tolyle $= O\left\{\begin{matrix} C^8H^9 \\ H \end{matrix}\right.$	
Alcool cuminique ou oxyde de cuményle $= O\left\{\begin{matrix} C^{10}H^{13} \\ H \end{matrix}\right.$	

3°. — *Série à radical* C^nH^{2n-1} *correspondant aux acides à radical* $C^nH^{2n-3}O$

Alcool acétylénique ou oxyde d'acétylényle $= O\left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right.$

Alcool acrylique ou oxyde d'allyle $= O\left\{\begin{matrix} C^3H^5 \\ H \end{matrix}\right.$

4°. — *Série à radical* C^nH^{2n-3} *correspondant aux acides à radical* $C^nH^{2n-5}O$.

Alcool campholique ou oxyde de campholyle $= O\left\{\begin{matrix} C^{10}H^{17} \\ H \end{matrix}\right.$

Digitized by Google

5°. — *Série à radical* C^nH^{2n-9} *correspondant aux acides à radical* $C^nH^{2n-11}O$.

Alcool cinnamique ou oxyde de cinnamyle $= O\begin{cases} C^6H^9 \\ H \end{cases}$

Alcool cholestérique ou oxyde de cholestéryle $= O\begin{cases} C^{26}H^{43} \\ H \end{cases}$

II°. — BASES BIATOMIQUES OU GLYCOLS.

Série à radical C^nH^{2n}.

Glycol ordinaire ou glycol éthyle $= O^2\begin{cases} C^2H^{4''} \\ H^2 \end{cases}$

Glycol propyle $= O^2\begin{cases} C^3H^{6''} \\ H^2 \end{cases}$

Glycol butyle $= O^2\begin{cases} C^4H^{8''} \\ H^2 \end{cases}$

Glycol amyle $= O^2\begin{cases} C^5H^{10''} \\ H^2 \end{cases}$

Glycol hexyle $= O^2\begin{cases} C^6H^{12''} \\ H^2 \end{cases}$

Glycol octyle $= O^2\begin{cases} C^8H^{16''} \\ H^2 \end{cases}$

Anhydride d'éthylène $= O^2\begin{cases} C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \end{cases}$

III. — BASES TRIATOMIQUES OU GLYCÉRINES.

Série à radical C^nH^{2n-1}

Glycérine propyle $= O^3\begin{cases} C^3H^{5'''} \\ H^3 \end{cases}$

Glycérine amyle $= O^3\begin{cases} C^5H^{9'''} \\ H^3 \end{cases}$

Anhydride de glycéryle $= O^3\begin{cases} C^3H^{5'''} \\ C^3H^{5'''} \end{cases}$

IV. — BASES TÉTRATOMIQUES.

Erythrite $= O^4\begin{cases} C^4H^{6iv} \\ H^4 \end{cases}$

V. — BASES PENTATOMIQUES.

On n'en connait pas.

VI. — BASES HEXATOMIQUES.

Mannite $= O^6\begin{cases} C^6H^{8vi} \\ H^6 \end{cases}$

Glucoses $= O^6\begin{cases} C^6H^{6vi} \\ H^6 \end{cases}$

Sucre de canne $= O^{11}\begin{cases} C^6H^{8vi} \\ C^6H^{6vi} \\ H^{16} \end{cases}$

ALDÉHYDES.

Ces corps représentent de l'eau dont 1 atome d'hydrogène est remplacé par un radical positif, lequel, en fixant 1 atome d'oxygène, les transforme en acides. On peut aussi les représenter comme les hydrures des acides. Voici les principaux :

Digitized by Google

a. — *Aldéhydes à radical* C^nH^{2n-1} *correspondant aux alcools à radical* C^nH^{2n+1} *et aux acides monobasiques à radical* $C^nH^{2n-1}O$.

Aldéhyde acétique ou hydrure d'acétyle $= O\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right.$ ou H,C^2H^3O

Aldehyde propionique ou hydrure de propionyle $= O\left\{\begin{matrix}C^3H^5\\H\end{matrix}\right.$ ou H,C^3H^5O.

Aldehyde butyrique ou hydrure de butyryle $= O\left\{\begin{matrix}C^4H^7\\H\end{matrix}\right.$ ou H,C^4H^7O.

Aldehyde valérique ou hydrure de valéryle $= O\left\{\begin{matrix}C^5H^9\\H\end{matrix}\right.$ ou H,C^5H^9O.

Aldéhyde œnanthylique ou hydrure d'œnanthyle $= O\left\{\begin{matrix}C^7H^{13}\\H\end{matrix}\right.$ ou $H,C^7H^{13}O$

Aldéhyde de caprique ou hydrure de rutyle $= O\left\{\begin{matrix}C^{10}H^{12}\\H\end{matrix}\right.$ ou $H,C^{10}H^{12}O$.

b. — *Aldéhyde à radical* C^nH^{2n-3} *correspondant aux alcools à radical* C^nH^{2n-1} *ou aux acides à radical* $C^nH^{2n-3}O$.

Aldéhyde acrylique $= O\left\{\begin{matrix}C^3H^3\\H\end{matrix}\right.$ ou H,C^3H^3O.

c. — *Aldéhyde à radical* C^nH^{2n-9} *correspondant aux alcools à radical* C^nH^{2n-7} *ou aux acides monobasiques à radical* $C^nH^{2n-9}O$.

Aldéhyde benzoïque ou hydrure de benzoïle $= O\left\{\begin{matrix}C^7H^5\\H\end{matrix}\right.$ ou H,C^7H^5O.

Aldéhyde toluique $= O\left\{\begin{matrix}C^8H^7\\H\end{matrix}\right.$ ou H,C^8H^7O.

Aldéhyde cuminique ou hydrure de cumyle $= O\left\{\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\H\end{matrix}\right.$ ou $H,C^{10}H^{11}O$.

d. — *Aldéhyde à radical* C^nH^{2n-11} *correspondant aux acides monobasiques à radical* $C^nH^{2n-11}O$.

Aldéhyde cinnamique ou hydrure de cinnamyle $= O\left\{\begin{matrix}C^9H^7\\H\end{matrix}\right.$ ou H,C^9H^7O.

2°. — ALDÉHYDES CORRESPONDANT AUX ALCOOLS BIATOMIQUES.

Aldéhyde salicylique ou hydrure de salicyle $= O^2\left\{\begin{matrix}C^7H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right.$ ou $H,C^7H^4O^{2''}$.

Aldéhyde anisique ou hydrure d'anisyle $= O^2\left\{\begin{matrix}C^8H^{6''}\\H^2\end{matrix}\right.$ ou $H^2,C^8H^6O^{2''}$.

Furfurol $= O^2\left\{\begin{matrix}C^5H^{2''}\\H^2\end{matrix}\right.$ ou $H^2,C^5H^2O^{2''}$

ACÉTONES.

Les acétones sont considérés comme des aldéhydes moins carburés que celles dont elles sont isomères, et dans lesquelles un atome d'hydrogène est remplacé par un radical d'alcool.

Voici les principaux :

a. — *Acétones correspondant aux aldéhydes à radical C^nH^{2n-1}, et dans lesquelles 1 atome d'hydrogène est remplacé par un radical d'alcool C^nH^{2n+1}*

Acétone ou acétylure de méthyle $= O\left\{\begin{matrix} C^2H^2(CH^3) \\ H \end{matrix}\right.$ ou C^2H^3O, CH^3

Propione ou propionure d'éthyle $= O\left\{\begin{matrix} C^3H^4(C^2H^5) \\ H \end{matrix}\right.$ ou C^3H^5O, C^2H^5

Butyrone ou butyrure de propyle $= O\left\{\begin{matrix} C^4H^6(C^3H^7) \\ H \end{matrix}\right.$ ou C^4H^7O, C^3H^7

Valérone ou valérure de butyle $= O\left\{\begin{matrix} C^5H^8(C^4H^9) \\ H \end{matrix}\right.$ ou C^5H^9O, C^4H^9

Caprylone ou caprylure d'heptyle $= O\left\{\begin{matrix} C^8H^{14}(C^7H^{15}) \\ H \end{matrix}\right.$ ou $C^8H^{15}O, C^7H^{15}$

b. — *Acétones correspondant aux aldéhydes à radical C^nH^{2n-9} et aux alcools C^nH^{2n-7}.*

Benzophénone $= O\left\{\begin{matrix} C^7H^4(C^6H^5) \\ H \end{matrix}\right.$ ou C^7H^5O, C^6H^5.

3° — OXYDES INTERMÉDIAIRES.

Ils dérivent du type eau en remplaçant l'hydrogène à la fois par un radical d'acide et un radical de base. Ils correspondent aux sels oxygénés inorganiques.

1° — ÉTHERS COMPOSÉS.

Ils sont formés en remplaçant l'hydrogène du type eau à la fois par un radical d'acide et un radical d'alcool. Exemples :

a. — *Éthers monatomiques.*

Ils sont produits par les acides monatomiques. Exemples :

Oxyde d'acétyle et de méthyle	$= O\left\{\begin{matrix} C^2H^3O \\ CH^3 \end{matrix}\right.$	Oxyde de benzoïle et de phényle	$= O\left\{\begin{matrix} C^7H^5O \\ C^6H^5 \end{matrix}\right.$
Oxyde de propionyle et d'éthyle	$= O\left\{\begin{matrix} C^3H^5O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right.$	Oxyde de cinnamyle et de styryle	$= O\left\{\begin{matrix} C^9H^7O \\ C^9H^9 \end{matrix}\right.$
Oxyde de butyryle et d'allylyle	$= O\left\{\begin{matrix} C^4H^7O \\ C^3H^5 \end{matrix}\right.$	Oxyde de cyanogène et de méthyle	$= O\left\{\begin{matrix} Cy \\ CH^3 \end{matrix}\right.$
Oxyde de valéryle et d'amyle	$= O\left\{\begin{matrix} C^5H^9O \\ C^5H^{11} \end{matrix}\right.$	Oxyde de cyanogène et d'éthyle	$= O\left\{\begin{matrix} Cy \\ C^2H^5 \end{matrix}\right.$

etc.

b. — *Éthers composés biatomiques.*

Ils sont formés par les acides bibasiques. Exemples :

Oxyde d'oxalyle et de méthyle	$= O^2\left\{\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ (CH^3)^2 \end{matrix}\right.$	Oxyde d'oxalyle et d'éthyle	$= O^2\left\{\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right.$

Oxyde d'oxalyle, de méthyle et d'éthyle $= O^2\left\{\begin{matrix}C^2O^{2''}\\ CH^3\\ C^2H^5\end{matrix}\right.$

Oxyde de succinyle et d'éthyle $= O^2\left\{\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right.$

Oxyde d'oxalyle et d'allyle $= O^2\left\{\begin{matrix}C^2O^{2''}\\ (C^3H^5)^2\end{matrix}\right.$

Oxyde de camphoryle et d'éthyle $= O^2\left\{\begin{matrix}C^{10}H^{14}O^{2''}\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right.$

Oxyde de sulfuryle et de méthyle $= O^2\left\{\begin{matrix}SO^{2''}\\ (CH^3)^2\end{matrix}\right.$

etc.

c. — *Éthers composés triatomiques.*

Ils sont formés par les acides triatomiques. Exemples :

Oxyde de phosphoryle et d'éthyle $= O^3\left\{\begin{matrix}PhO'''\\ (C^2H^5)^3\end{matrix}\right.$

Oxyde de cyanuryle et de méthyle $= O^3\left\{\begin{matrix}Cy^{3'''}\\ (CH^3)^3\end{matrix}\right.$

Oxyde de cyanuryle et d'éthyle $= O^3\left\{\begin{matrix}Cy^{3'''}\\ (C^2H^5)^2\\ H\end{matrix}\right.$

Oxyde de phosphoryle et d'éthyle $= O^3\left\{\begin{matrix}PhO'''\\ (C^2H^5)^2\\ H\end{matrix}\right.$

Oxyde de phosphoryle et d'éthyle $= O^3\left\{\begin{matrix}PhO'''\\ C^2H^5\\ H^2\end{matrix}\right.$

etc.

d. — *Ethers composés tétratomiques.*

Ils sont formés par les acides tétratomiques. Exemples :

Oxyde de citryle et d'éthyle $= O^4\left\{\begin{matrix}C^6H^4O^{3\,iv}\\ (C^2H^5)^2\\ H^2\end{matrix}\right.$

Oxyde de citryle et d'éthyle $= O^4\left\{\begin{matrix}C^6H^4O^{3\,iv}\\ (C^2H^5)^2\\ H^2\end{matrix}\right.$

Oxyde de tartryle et d'éthyle $= O^4\left\{\begin{matrix}C^4H^2O^{2\,iv}\\ (C^2H^5)^2\\ H^2\end{matrix}\right.$

Oxyde de tartryle et d'éthyle $= O^4\left\{\begin{matrix}C^4H^2O^{2\,iv}\\ C^2H^5\\ H^3\end{matrix}\right.$

2° — GLYCÉRIDES.

Ces corps sont formés par la substitution, à l'hydrogène du type eau, du radical de la glycérine et d'un radical d'acide. Exemples :

Oxyde d'acétyle et de glycéryle (acétine) $= O^3\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\ C^3H^{5'''}\\ H^2\end{matrix}\right.$

Diacétine $= O^3\left\{\begin{matrix}(C^2H^3O)^2\\ C^3H^{5'''}\\ H\end{matrix}\right.$

Triacétine $= O^3\left\{\begin{matrix}(C^2H^3O)^3\\ C^3H^{5'''}\end{matrix}\right.$

Oxyde de butyryle et de glycéryle (butyrine) $= O^3\left\{\begin{matrix}C^4H^7O\\ C^3H^{5'''}\\ H\end{matrix}\right.$

Dibutyrine $= O^3\left\{\begin{matrix}(C^4H^7O)^2\\ C^3H^{5'''}\\ H\end{matrix}\right.$

Tributyrine $= O^3\left\{\begin{matrix}(C^4H^7O)^3\\ C^3H^{5'''}\end{matrix}\right.$

Oxyde de stéaryle et de glycéryle (stéarine) $= O^3\left\{\begin{matrix}C^{18}H^{35}O\\ C^3H^{5'''}\\ H^2\end{matrix}\right.$

Bistéarine $= O^3\left\{\begin{matrix}(C^{18}H^{35}O)^2\\ C^3H^{5'''}\\ H\end{matrix}\right.$

Tristéarine $= O^3\left\{\begin{matrix}(C^{18}H^{35}O)^3\\ C^3H^{5'''}\end{matrix}\right.$

Oxyde de benzoïle et de glycéryle $= O^3\left\{\begin{matrix}C^7H^5O\\ C^3H^{5'''}\\ H^2\end{matrix}\right.$

etc.

Digitized by Google

B. — SULFURES.

1°. — SULFURES NÉGATIFS OU SULFACIDES.

On n'en connaît qu'un très-petit nombre en chimie organique. Exemples :

Sulfure d'acétyle $= S\begin{cases} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{cases}$

Sulfure de benzoïle $= S\begin{cases} C^7H^5O \\ C^7H^5O \end{cases}$

2°. — SULFURES POSITIFS OU SULFURES DE BASES.

Ils correspondent aux oxydes positifs ou bases.

SULFURES D'ALCOOLS.

On les appelle généralement *mercaptans*. On les obtient en substituant le soufre à l'oxygène dans les alcools.

a. — *Mercaptans monatomiques et leurs éthers.*

SULFURES HYDRATÉS.

Sulfure de méthyle $= S\begin{cases} CH^3 \\ H \end{cases}$

Sulfure d'éthyle $= S\begin{cases} C^2H^3 \\ H \end{cases}$

Sulfure d'amyle $= S\begin{cases} C^5H^{11} \\ H \end{cases}$

Sulfure de céthyle $= S\begin{cases} C^{16}H^{33} \\ H \end{cases}$

etc.

ANHYDROSULFURES.

Anhydrosulfure de méthyle $= S\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases}$

Anhydrosulfure d'éthyle $= S\begin{cases} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{cases}$

Anhydrosulfure d'amyle $= S\begin{cases} C^5H^{11} \\ C^5H^{11} \end{cases}$

Anhydrosulfure de céthyle $= S\begin{cases} C^{16}H^{33} \\ C^{16}H^{33} \end{cases}$

Anhydrosulfure d'allyle $= S\begin{cases} C^3H^5 \\ C^3H^5 \end{cases}$

etc.

b. — *Mercaptans biatomiques ou glycols sulfurés.*

Sulfure d'éthylène $= S^2\begin{cases} C^2H^{4\prime\prime} \\ H^2 \end{cases}$

Anhydrosulfure d'éthylène $= S^2\begin{cases} C^2H^{4\prime\prime} \\ C^2H^{4\prime\prime} \end{cases}$

Les autres sont peu connus. Il en est de même des mercaptans triatomiques.

SULFURES D'ALDÉHYDES.

Mercaptan acétylique $= S\begin{cases} C^2H^3 \\ H \end{cases}$

Sulfobenzol $= S\begin{cases} C^7H^5 \\ H \end{cases}$ etc.

3°. — SULFURES INTERMÉDIAIRES.

Ils correspondent aux oxydes intermédiaires.

ÉTHERS COMPOSÉS SULFURÉS.

On n'en connait qu'un petit nombre :

Sulfure de cyanogène et de méthyle $= S\left\{\begin{matrix} Cy \\ CH^3 \end{matrix}\right.$

Sulfure de cyanogène et d'éthyle $= S\left\{\begin{matrix} Cy \\ C^2H^5 \end{matrix}\right.$

Sulfure d'acétyle et d'éthyle $= O\left\{\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right.$

Sulfure de cyanogène et d'amyle $= S\left\{\begin{matrix} Cy \\ C^5H^{11} \end{matrix}\right.$

Sulfure de cyanogène et d'allyle $= S\left\{\begin{matrix} Cy \\ C^3H^5 \end{matrix}\right.$

ALDÉHYDES COMPOSÉES SULFURÉES.

Peu connus.

Sulfure de cyanogène et de benzosum $= S\left\{\begin{matrix} Cy \\ C^7H^5 \end{matrix}\right.$

C. — SÉLÉNIURES ET TELLURURES.

On les obtient en remplaçant, dans les sulfures, le radical soufre par les radicaux sélénium et tellure.

II. — DÉRIVÉS DU TYPE CHLORURE D'HYDROGÈNE.

A. — CHLORURES.

1°. — CHLORURES NÉGATIFS.

On les obtient en remplaçant le radical hydrogène du type par un radical d'acide organique. Voici des exemples :

a. — *Chlorures négatifs monatomiques.*

Chlorure d'acétyle $= Cl,C^2H^3O$

Chlorure de butyryle $= Cl,C^4H^7O$

Chlorure de valéryle $= Cl,C^5H^9O$

Chlorure de pélargyle $= Cl,C^9H^{17}O$

Chlorure de benzoïle $= Cl,C^7H^5O$

Chlorure de cinnamyle $= Cl,C^9H^7O$

etc.

b. — *Chlorures négatifs biatomiques.*

Chlorure de succinyle $= Cl^2,C^4H^4O^2{}''$

Chlorure de pyrocitryle $= Cl^2,C^5H^4O^2{}''$

Chlorure de lactyle $= Cl^2,C^3H^4O''$

etc.

c. — *Chlorures négatifs triatomiques, tétratomiques, etc.*

Très-peu connus.

CHLORURES D'ACIDES CONJUGUÉS.

Ils correspondent aux acides conjugués. Exemples :

Chlorure de trichloracétyle $= Cl,C^2(Cl^3)O$

Chlorure de chlorobenzoïle $= Cl,C^7H^4(Cl)O$

Chlorure de nitrobenzoïle $= Cl,C^7H^4(AzO^2)O$

Chlorure de sulfophényle $= Cl,C^6H^5(SO^2)$ etc.

2°. — CHLORURES POSITIFS.

CHLORURES D'ALCOOLS.

a. — *Chlorures d'alcools monatomiques.*

1re *Série à radical* C^nH^{2n+1}.

Chlorure de méthyle = Cl,CH^3	Chlorure d'amyle = Cl,C^5H^{11}
Chlorure d'éthyle = $Cl.C^2H^5$	Chlorure de cetyle = $Cl,C^{16}H^{33}$
Chlorure de tétryle = Cl,C^4H^9	etc.

2e *Série à radical* C^nH^{2n-7}.

Chlorure de phenyle = Cl,C^6H^5	Chlorure de toluényle = Cl,C^7H^7 etc.

c. — *Chlorure d'alcools triatomiques.*

Trichlorhydrine = $Cl^3,C^3H^{3'''}$	Acéto-chlorhydrine = $\begin{matrix} O^2 \\ Cl \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} C^4H^3O \\ C^3H^{5'''} \\ H \end{matrix} \right.$
Dichlorhydrine = $\begin{matrix} Cl^2 \\ O \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} C^3H^{3'''} \\ H \end{matrix} \right.$	
Epichlorhydrine = $\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} \left\{ C^3H^{3'''} \right.$	Benzo-chlorhydrine = $\begin{matrix} O^2 \\ Cl \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} C^7H^5O \\ C^3H^{5'''} \\ H \end{matrix} \right.$
Chloryhydrine = $\begin{matrix} Cl \\ O^2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} C^3H^{3'''} \\ H \\ H \end{matrix} \right.$	Stéaro-chlorhydrine = $\begin{matrix} O^2 \\ Cl \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} C^{18}H^{35}O \\ C^3H^{5'''} \\ H \end{matrix} \right.$

CHLORURES D'ALDÉHYDES.

Ils correspondent aux aldéhydes. Exemples :

a. — *Chlorures d'aldéhydes monatomiques à radical* C^nH^{2n-1}

Ethylène chloré = Cl,C^2H^3	Tétrylène chloré = Cl,C^4H^7
Tritylène chloré = Cl,C^3H^5	Nonylène chloré = Cl,C^9H^{17} etc.

b. — *Chlorures d'adléhydes biatomiques.*

Chlorure d'éthylène = $Cl^2 \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix} \right.$	Chlorure de nonylène = $Cl^2 \left\{ \begin{matrix} C^9H^{17} \\ H \end{matrix} \right.$
Chlorure de tritylène = $Cl^2 \left\{ \begin{matrix} C^3H^5 \\ H \end{matrix} \right.$	Chloro-benzol = $Cl^2 \left\{ \begin{matrix} C^7H^5 \\ H \end{matrix} \right.$
Chlorure de tétrylène = $Cl^2 \left\{ \begin{matrix} C^4H^7 \\ H \end{matrix} \right.$	Chloro-cumol = $Cl^2 \left\{ \begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ H \end{matrix} \right.$ etc.

B. — **BROMURES, IODURES, FLUORURES ET CYANURES.**

Ils ont la même composition que les chlorures. A chaque chlorure correspond un brómure, un iodure, un fluorure et un cyanure que l'on obtient en remplaçant le radical chlore par les radicaux bróme, iode, fluor et cyanogène.

Digitized by Google

III. — DÉRIVÉS DU TYPE AMMONIAQUE.

A. — AZOTURES.

1°. — AZOTURES NÉGATIFS.

On leur donne généralement le nom d'*amides*. Ils représentent le type ammoniaque dont l'hydrogène est remplacé par un radical d'acide ; ils sont dits : *primaires*, *secondaires* et *tertiaires*, suivant le nombre d'atomes d'hydrogène qui est remplacé dans le type.

a. — Amides monatomiques.

Ils correspondent aux acides monobasiques. Exemples :

1°. AMIDES PRIMAIRES.

Acétamide ou azoture d'acétyle et d'hydrogène $= Az\left\{\begin{array}{l}C^2H^3O\\H\\H\end{array}\right.$

Propionamide ou azoture de benzoïle et d'hydrogène $= Az\left\{\begin{array}{l}C^3H^5O\\H\\H\end{array}\right.$

Benzamide ou azoture de benzoïle et d'hydrogène $= Az\left\{\begin{array}{l}C^7H^5O\\H\\H\end{array}\right.$

Cuminamide ou azoture de cumyle et d'hydrogène $= Az\left\{\begin{array}{l}C^{10}H^{11}O\\H\\H\end{array}\right.$

Cinnamide ou azoture de cinnamyle et d'hydrogène $= O\left\{\begin{array}{l}C^9H^7O\\H\\H\end{array}\right.$

Butyramide ou azoture de butyryle et d'hydrogène $= Az\left\{\begin{array}{l}C^4H^7O\\H\\H\end{array}\right.$

Valéramide ou azoture de valéryle et d'hydrogène $= Az\left\{\begin{array}{l}C^5H^9O\\H\\H\end{array}\right.$

etc.

2°. — AMIDES SECONDAIRES ET TERTIAIRES.

Diacétamide $= Az\left\{\begin{array}{l}C^2H^3O\\C^2H^3O\\H\end{array}\right.$

Triacétamide $= Az\left\{\begin{array}{l}C^2H^3O\\C^2H^3O\\C^2H^3O\end{array}\right.$

b. — Amides biatomiques.

Ils correspondent aux acides bibasiques. Exemples :

1re *classe, correspondant aux acides bibasiques de la* 1re *classe.*

1°. — AMIDES PRIMAIRES.

Salicylamide $= \begin{array}{c}Az\\O\end{array}\left\{\begin{array}{l}C^7H^4O''\\H\\H\\H\end{array}\right.$

Lactamide $= \begin{array}{c}Az\\O\end{array}\left\{\begin{array}{l}C^3H^4O''\\H\\H\\H\end{array}\right.$

Glycollamide $= \begin{array}{c}Az\\O\end{array}\left\{\begin{array}{l}C^2H^2O''\\H\\H\\H\end{array}\right.$

Oxybutyramide $= \begin{array}{c}Az\\O\end{array}\left\{\begin{array}{l}C^4H^6O''\\H\\H\\H\end{array}\right.$

$$\text{amide} = \begin{matrix}Az\\O\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}C^6H^{10}O''\\H\\H\\H\end{array}\right. \qquad \Big| \qquad \text{Oxybenzamide} = \begin{matrix}Az\\O\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}C^7H^4O''\\H\\H\\H\end{array}\right. \quad \text{etc.}$$

2°. — AMIDES SECONDAIRES ET TERTIAIRES. Exemples :

$$\text{Diglycollamide} = \begin{matrix}Az\\O^2\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}C^2H^2O''\\C^2H^2O''\\H\\H^2\end{array}\right. \qquad \Big| \qquad \text{Triglycollamide} = \begin{matrix}Az\\O^3\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}C^2H^2O''\\C^2H^2O''\\C^2H^2O''\\H^3\end{array}\right. \quad \text{etc.}$$

2e classe correspondant aux acides bibasiques de la 2e classe.

1°. — AMIDES PRIMAIRES.

$$\text{Oxamide} = Az^2\left\{\begin{array}{l}C^2O^{2''}\\H^2\\H^2\end{array}\right. \qquad \Big| \qquad \text{Sébamide} = Az^2\left\{\begin{array}{l}C^{10}H^{16}O^{2''}\\H^2\\H^2\end{array}\right.$$

$$\text{Succinamide} = Az^2\left\{\begin{array}{l}C^4H^4O^{2''}\\H^2\\H^2\end{array}\right. \qquad \Big| \qquad \text{Carbamide ou urée} = Az^2\left\{\begin{array}{l}CO''\\H^2\\H^2\end{array}\right. \quad \text{etc.}$$

2°. — AMIDES SECONDAIRES.

$$\text{Carbonimide} = Az\left\{\begin{array}{l}CO''\\H\end{array}\right. \qquad \Big| \qquad \text{Pyrotartrimide} = Az\left\{\begin{array}{l}C^5H^6O^{2''}\\H\end{array}\right.$$

$$\text{Succinimide} = Az\left\{\begin{array}{l}C^4H^4O^{2''}\\H\end{array}\right. \qquad \Big| \qquad \text{Phtalimide} = Az\left\{\begin{array}{l}C^8H^4O^{2''}\\H\end{array}\right. \quad \text{etc.}$$

3°. — AMIDES TERTIAIRES.

$$\text{Trisuccinamide} = Az^2\left\{\begin{array}{l}C^4H^4O^{2''}\\C^4H^4O^{2''}\\C^4H^4O^{2''}\end{array}\right.$$

c. — *Amides d'une atomicité supérieure à deux.*

On n'en connait qu'un petit nombre. Exemples :

$$\begin{array}{r}\text{Mallo-diamide ou}\\ \text{asparagine}\end{array} = Az^2\left\{\begin{array}{l}\left(O\left\{\begin{array}{l}C^4H^3O^{2'''}\\H\end{array}\right.\right)''\\H^2\\H^2\end{array}\right. \qquad \Big| \qquad \begin{array}{c}\text{Ditartra-}\\ \text{mide}\end{array} = Az^2\left\{\begin{array}{l}\left(O^2\left\{\begin{array}{l}C^4H^2O^{2\,iv}\\H^2\end{array}\right.\right)''\\H^2\\H^2\end{array}\right.$$

$$\text{Tartramide} = Az\left\{\begin{array}{l}O^3\left\{\begin{array}{l}C^4H^2O^{2\,iv}\\H^3\end{array}\right.\\H\\H\end{array}\right. \qquad \Big| \qquad \text{Tricitramide} = Az^3\left\{\begin{array}{l}\left(O\left\{\begin{array}{l}C^6H^4O^{3\,iv}\\H\end{array}\right.\right)'''\\H^3\\H^3\end{array}\right. \quad \text{etc.}$$

2°. — AZOTURES POSITIFS OU AMINES.

Ils correspondent aux alcools. Nous allons citer les principaux.

a. — *Amines monatomiques.* Exemples :

AMINES PRIMAIRES.	AMINES SECONDAIRES.	AMINES TERTIAIRES.
Azoture de méthyle $= Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\H\\H\end{matrix}\right.$	Azoture de diméthyle $= Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\H\end{matrix}\right.$	Azoture de triméthyle $= Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$
Azoture d'éthyle $= Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right.$	Azoture de méthyle et d'ethyle $= Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right.$	Azoture de méthyle et de diethyle $= Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.$
Azoture de propyle $= Az\left\{\begin{matrix}C^3H^7\\H\\H\end{matrix}\right.$		
Azoture de butyle $= Az\left\{\begin{matrix}C^4H^9\\H\\H\end{matrix}\right.$		
Azoture d'amyle $= Az\left\{\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\\H\end{matrix}\right.$	Azoture de diamyle $= Az\left\{\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right.$	Azoture de méthyle, d'éthyle et d'amyle $= Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\\C^5H^{11}\end{matrix}\right.$
Azoture de phényle $= Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\end{matrix}\right.$	Azoture de phényle et d'éthyle $= Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right.$	Azoture de méthyle, d'éthyle et depnényle $= Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right.$
Azoture de benzile $= Az\left\{\begin{matrix}C^7H^7\\H\\H\end{matrix}\right.$	Azoture de benzile et d'éthyle $= Az\left\{\begin{matrix}C^7H^7\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right.$	Azoture de dié hyle et de benzile $= Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^7H^7\end{matrix}\right.$
Azoture de tolyle $= Az\left\{\begin{matrix}C^8H^9\\H\\H\end{matrix}\right.$		
Azoture de cuményle $= Az\left\{\begin{matrix}C^{10}H^{13}\\H\\H\end{matrix}\right.$		
etc.	etc.	etc.

b. — *Amines biatomiques.*

Ils correspondent aux alcools biatomiques ou glycols.

I°. — Les monamines ont pour formules générales

Monamines primaires . . . $Az\left\{\begin{matrix}O\left\{\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right.\\H\\H\end{matrix}\right.$

Monamines secondaires . . $Az\left\{\begin{matrix}\left(O\left\{\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right.\right)^2\\H\end{matrix}\right.$

Mouamines tertiaires . . . $Az\left\{\left(O\left\{\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right.\right)^3\right.$

R'' représente le radical d'un glycol.

2° — Les diamines ont pour formules générales :

$$Az^2\left\{\begin{matrix}R''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. \quad — \quad Az^2\left\{\begin{matrix}R''\\R''\\H^2\end{matrix}\right. \quad — \quad Az^2\left\{\begin{matrix}R''\\R''\\R''\end{matrix}\right.$$

3° — Enfin, il existe aussi des triamines et des tétramines dont les formules peuvent être représentées par :

$$Az^3\left\{\begin{matrix}R''\\R''\\H^2\\H^5\end{matrix}\right. \quad . \quad . \quad . \quad Az^4\left\{\begin{matrix}R''\\R''\\R''\\H^2\\H^4\end{matrix}\right.$$

c. — *Amines d'une atomicité supérieure à deux.*

Ils correspondent aux alcools polyatomiques. On n'en connait qu'un petit nombre. Exemple :

$$\text{Glycéramine} = Az\left\{\begin{matrix}O^2\left\{\begin{matrix}C^3H^5\\H^2\end{matrix}\right.\\H\\H\end{matrix}\right.$$

AZOTURES D'ALDÉHYDES.

Substitution d'un radical d'aldéhyde à l'hydrogène du type. Exemples :

$$\text{Hydroacétamide} = Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\H\\H\end{matrix}\right. \qquad \text{Any-hydramide} = Az^3\left\{\begin{matrix}\left(O\left\{\begin{matrix}C^8H^6\\H\end{matrix}\right.\right)^3\\H^3\end{matrix}\right.$$

$$\text{Hydrobensamide} = Az^2\left\{\begin{matrix}(C^7H^5)^3\\H\\H\end{matrix}\right. \qquad \text{Furfuramide} = Az^2\left\{\begin{matrix}\left(O\left\{\begin{matrix}C^5H^3\\H\end{matrix}\right.\right)^3\\H^3\end{matrix}\right.$$

etc.

C. — AZOTURES INTERMÉDIAIRES.

Ils dérivent du type ammoniaque en remplaçant le radical hydrogène à la fois par un radical d'acide et un radical de base ; on les nomme aussi sels d'amido alcalamides. Ils sont assez nombreux, nous allons en citer quelques-uns.

$$\text{Azoture d'acétyle et d'étyle} = Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right.$$

$$\text{Azoture de formyle et d'éthyle} = Az\left\{\begin{matrix}CHO\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right.$$

$$\text{Azoture de formyle et de phényle} = Az\left\{\begin{matrix}CHO\\C^6H^5\\H\end{matrix}\right.$$

$$\text{Azoture de butyryle et de phényle} = Az\left\{\begin{matrix}C^4H^7O\\C^6H^5\\H\end{matrix}\right.$$

$$\text{Azoture de valéryle et de phényle} = Az\left\{\begin{matrix}C^5H^9O\\C^6H^5\\H\end{matrix}\right.$$

$$\text{Azoture de benzoïle et de phényle} = Az\left\{\begin{matrix}C^7H^5O\\C^6H^5\\H\end{matrix}\right.$$

$$\text{Azoture de cinnanyle et de phényle} = Az\left\{\begin{matrix}C^9H^7O\\C^6H^5\\H\end{matrix}\right.$$

etc.

2°. — *Dialcalamides.*

Ils contiennent un radical d'acides biatomiques. Exemples :

Azoture d'oxalyle et d'étyle $= Az^2 \begin{cases} C^2O^{2''} \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2 \end{cases}$

Azoture d'oxalyle et de méthyle $= Az^2 \begin{cases} C^2O^{2''} \\ (CH^3)^2 \\ H^2 \end{cases}$

Azoture d'oxalyle et d'amyle $= Az^2 \begin{cases} C^2O^{2''} \\ (C^5H^{11})^2 \\ H^2 \end{cases}$

Azoture d'oxalyle et de phényle $= Az^2 \begin{cases} C^2O^{2''} \\ (C^6H^5)^2 \\ H^2 \end{cases}$

Azoture de succinyle et de phényle $= Az^2 \begin{cases} C^4H^4O^{2''} \\ (C^6H^5)^2 \\ H^2 \end{cases}$

Azoture de subéryle et de phényle $= Az^2 \begin{cases} C^8H^{12}O^{2''} \\ (C^6H^5)^2 \\ H^2 \end{cases}$ etc.

Lorsque le radical d'acide est le radical carbonyle on leur donne le nom d'*urées composées.* Exemples :

Méthyl-urée $= Az^2 \begin{cases} CO'' \\ CH^3 \\ H^3 \end{cases}$

Diméthyl-urée $= Az^2 \begin{cases} CO'' \\ (CH^3)^2 \\ H^2 \end{cases}$

Ethyl-urée $= Az^2 \begin{cases} CO'' \\ C^2H^5 \\ H^3 \end{cases}$

Diéthyl-urée $= Az^2 \begin{cases} CO'' \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2 \end{cases}$

Méthyléthyle-urée $= Az^2 \begin{cases} CO'' \\ CH^3 \\ C^2H^5 \\ H^2 \end{cases}$ etc.

b. — *Alcalamides tertiaires.*

Tout l'hydrogène du type est remplacé. Exemples :

Azoture de diacétyle et d'étyle $= Az \begin{cases} C^2H^3O \\ C^2H^3O \\ C^2H^5 \end{cases}$

Azoture de cyanogène d'éthyle et de méthyle $= Az \begin{cases} Cy \\ C^2H^5 \\ CH^3 \end{cases}$

Azoture de cyanogène et de diéthyle $= Az \begin{cases} Cy \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{cases}$

Azoture de dibenzoïle et de phényle $= Az \begin{cases} C^7H^5O \\ C^7H^5O \\ C^6H^5 \end{cases}$

Azoture de succinyle et de phényle $= Az \begin{cases} C^4H^4O^{2''} \\ C^6H^5 \end{cases}$

Azoture de phtanyle et de phényle $= Az \begin{cases} C^8H^4O^{2''} \\ C^6H^5 \end{cases}$ etc.

B. — PHOSPHURES, ARSÉNIURES ET ANTIMONIURES.

Ils sont analogues aux azotures.

IV. — DÉRIVÉS DU TYPE HYDROGÈNE.

MÉTAUX.

I. — MÉTAUX NÉGATIFS.

En chimie organique, on ne connait que les dérivés primaires ou hydrures. Ce sont les aldéhydes qui, comme nous l'avons vu précédemment, peuvent être considérés comme des hydrures des radicaux d'acides.

II. — MÉTAUX POSITIFS.

Les dérivés secondaires constituent les radicaux composés organiques. Les dérivés primaires ou hydrures constituent les composés connus sous le nom d'hydrocarbures.

a. — DÉRIVÉS PRIMAIRES OU HYDRURES.

1°. — *Hydrures à radical* C^nH^{2n+1}

Hydrure de méthyle (gaz des marais) = H,CH^3
Hydrure d'éthyle = H,C^2H^5
Hydrure de propyle = H,C^3H^7
Hydrure de butyle = H,C^4H^9
Hydrure d'amyle = H,C^5H^{11}
Hydrure d'hexyle = H,C^6H^{13}
Hydrure d'heptyle = H,C^7H^{15}
Hydrure d'octyle = H,C^8H^{17}
Hydrure de nonyle = H,C^9H^{19}
Hydrure de décyle = $H,C^{10}H^{21}$
Hydrure d'undécyle = $H,C^{11}H^{23}$
Hydrure de bidécyle = $H,C^{12}H^{25}$
Hydrure de tridécyle = $H,C^{13}H^{27}$
Hydrure de tétradécyle = $H,C^{14}H^{29}$
Hydure depentadécyle = $H,C^{15}H^{31}$
Hydrure d'hexadécyle = $H,C^{16}H^{33}$

2°. — *Hydrures à radical* C^nH^{2n-1}

Ethylène ou hydrure d'acétylényle (gaz oléfiant) = H,C^2H^3
Propylène ou hydrure d'allyle = H,C^3H^5
Butylène ou hydrure de butyrilényle = H,C^4H^7
Amylène ou hydrure de valérilényle = H,C^5H^9
Hexylène ou hydrure d'hexylényle = H,C^6H^{11}
Heptylène ou hydrure d'heptylényle = H,C^7H^{13}
Octylène ou hydrure d'octytényle = H,C^8H^{15}
Nonylène ou hydrure de nonylényle = H,C^9H^{17}
Décylène ou hydrure de décylényle = $H,C^{10}H^{19}$
Undécylène ou hydrure d'undécylényle = $H,C^{11}H^{21}$
Cétène ou hydrure de palmilényle = $H,C^{16}H^{31}$
Cératène ou hydrure de cérylényle = $H,C^{27}H^{53}$
Mélène ou hydrure de mélissylényle = $H,C^{30}H^{59}$

3°. — *Hydrures à radical* C^nH^{2n-3}

Acétylène = H,C^2H	Crotolynène = H,C^4H^5
Allylène = H,C^3H^3	Valérylène = H,C^5H^7

4°. — *Hydrures a radical* C^nH^{2n-5}

Térébenthine = $H,C^{10}H^{15}$

5°. — *Hydrures à radical* C^nH^{2n-7}

Benzine ou hydrure de phényle = H,C^6H^5	Xylène = H,C^8H^9
Toluène ou hydrure de toluényle = H,C^7H^7	Cumène = H,C^9H^{11}
	Cymène = $H,C^{10}H^{13}$

6°. — *Hydrures à radical* C^nH^{2n-9}

Phénylène = H,C^6H^3
Cinnamène = H,C^8H^7

7°. — *Hydrures à radical* C^nH^{2n-15}

On ne connait que la naphtaline $H,C^{10}H^7$ et ses isomères.

b. — DÉRIVÉS SECONDAIRES.

Les dérivés secondaires comprennent les radicaux organiques.

I. — RADICAUX HYDROCARBONÉS OU MÉTAUX D'ALCOOLS.

Ce sont les radicaux qui, substitués à l'hydrogène du type eau, constituent les alcools. Nous allons citer ceux qui sont connus.

1°. — MÉTAUX D'ALCOOLS MONATOMIQUES.

1re *série* C^nH^{2n+1}

Méthyle	CH^3,CH^3	Décyle	$C^{11}H^{23},C^{11}H^{23}$
Ethyle	C^2H^5,C^2H^5	Bidécyle	$C^{12}H^{25},C^{12}H^{25}$
Propyle	C^3H^7,C^3H^7	Tridécyle	$C^{13}H^{27},C^{13}H^{27}$
Butyle	C^4H^9,C^4H^9	Tétradécyle	$C^{14}H^{29},C^{14}H^{29}$
Amyle	C^5H^{11},C^5H^{11}	Pentadécyle	$C^{15}H^{31},C^{15}H^{31}$
Hexyle	C^6H^{13},C^6H^{13}	Hexadécyle	$C^{16}H^{33},C^{16}H^{33}$
Heptyle	C^7H^{15},C^7H^{15}	Céryle	$C^{27}H^{55},C^{27}H^{55}$
Octyle	C^8H^{17},C^8H^{17}	Mélissyle	$C^{30}H^{61},C^{30}H^{61}$
Nonyle	C^9H^{19},C^9H^{19}		

2e *série* C^nH^{2n-7}

Phényle	C^6H^5,C^6H^5	Xylényle	C^9H^{11},C^9H^{11}
Benzyle	C^7H^7,C^7H^7	Cumyle	$C^{10}H^{13},C^{10}H^{13}$
Tolyle	C^8H^9,C^8H^9		

3ᵉ *Série* C^nH^{9n-1}

Radical du chloroforme	CH,CH	Allyle	C^9H^5,C^3H^9
Acétylényle . . .	C^9H^6,C^9H^5	Valérylényle . . .	C^5H^9,C^5H^9

4ᵉ *série* C^nH^{9n-9}

Campholyle . . . $C^{10}H^{17},C^{10}H^{17}$

5ᵉ *série* C^nH^{3n-9}

Cinnamyle . .	C^9H^9,C^9H^9	Cholestéryle . .	$C^{96}H^{46},C^{26}H^{45}$

2°. — MÉTAUX D'ALCOOLS BIATOMIQUES.

Ce sont les radicaux des glycols, ils ont pour formule générale C^nH^{2n}. Les radicaux connus ont pour formulo :

Ethylène . .	$C^9H^{4''},C^2H^{4''}$	Nonylène . .	$C^9H^{18''},C^9H^{19''}$
Propylène . .	$C^6H^{9'},C^3H^{6''}$	Décylène . .	$C^{10}H^{90''},C^{10}H^{90''}$
Butylène . .	$C^4H^{6''},C^4H^{6''}$	Undécylène . .	$C^{11}H^{99''},C^{11}H^{29''}$
Amylène . .	$C^5H^{16'},C^5H^{10'}$	Cetène . . .	$C^{16}H^{39''},C^{16}H^{32''}$
Hexylène . .	$C^6H^{19''},C^6H^{19''}$	Céraiène(paraffine)	$C^{97}H^{54''},C^{27}H^{94''}$
Octylène . .	$C^8H^{19''},C^8H^{16''}$	Mélène . . .	$C^{30}H^{60''},C^{30}H^{60''}$

3°. — MÉTAUX D'ALCOOLS TRIATOMIQUES.

C^nH^{9n-1}

Ce sont les radicaux des glycérines. On n'on connait que deux qui ont pour formules :

$C^9H^{5'''},C^3H^{5'''}$ et $C^5H^{9'''},C^5H^{9'''}$

4°. — MÉTAUX D'ALCOOLS TÉTRATOMIQUES.

C^nH^{2n-2}

Acétylène . .	C^2H^{2iv},C^2H^{2iv}	Crotolynène .	C^4H^{6iv},C^4H^{6iv}
Allylène . .	C^3H^{4iv},C^3H^{4iv}	Valérylène . .	C^5H^{8iv},C^9H^{8iv}

5°. MÉTAUX D'ALCOOLS PENTATOMIQUES.

On n'en connait pas.

6°. — MÉTAUX D'ALCOOLS HEXATOMIQUES.

On en connait deux qui ont pour formules

C^9H^{8vi},C^6H^{6vi} et $C^9H^{9vi}C^9H^{9vi}$

II. — RADICAUX OXYGÉNÉS.

Ces radicaux, étant substitués à l'hydrogène du type eau, donnent les acides. On les obtient en substituant O'' à H², dans les radieaux d'alcools, autant de foisqu'il y a d'unités dans les nombres qui marquent l'atomicité de ces radicaux.

Digitized by Google

Trois de ces radicaux ont été isolés, ce sont :

Le benzoïle = C^7H^5O,C^7H^5O
Le cuminyle = $C^{10}H^{11}O,C^{10}H^{11}O$
Le butyryle = C^4H^7O,C^4H^7O

Il existe encore d'autres radicaux qui s'obtiennent en remplaçant l'hydrogène des radicaux oxygénés par un autre radical, (chlore, brôme, iode sulfuryle, nitryle, etc). Nous n'en parlerons pas, notre but n'étant pas d'entrer dans l'étude de la chimie organique. C'est pourquoi nous avons également passé sous silence un grand nombre d'autres corps organiques, ainsi que ceux qui, jusqu'aujourd'hui, n'ont pas encore été sériés. Nous avons voulu seulement montrer l'alliance qui existe entre la chimie inorganique et la chimie organique, l'analogie qui existe entre les corps inorganiques et les corps organiques sous le rapport de leur constitution.

FIN.

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

DU

TOME SECOND.

IV. — Des sels oxygénés.

Digitized by Google

Digitized by Google

Pages

Digitized by Google

Pages

Digitized by Google

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME SECOND.

Digitized by Google



Digitized by Google

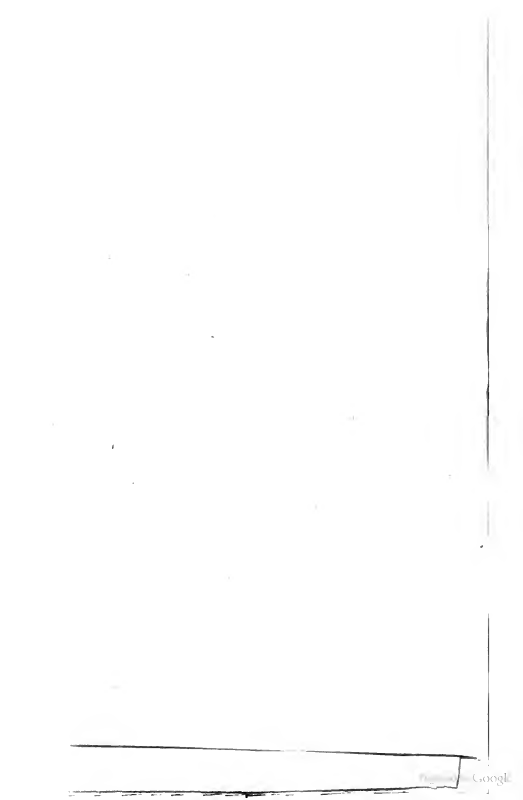
SÉS NÉGATIFS.

phori- 1'''	Iodure de phosphoricum = Io^3,Ph'''	Fluorure ricum
cum	Iodure d'arsénicum = Io^3,As'''	Fluorure =
oni- '''	Iodure d'antimonicum = Io^3,Sb'''	Fluorure cum =
uthi-	Iodure de bismuthicum = Io^3,Bi'''	Fluorure c cum =
um	. . . .	Fluorure d Fl
.	. . . .	Fluorure Fl
Au'''	. . . .	. . .

V. — Composés hexatomiques.

es.

Digitized by Google


Digitized by Google

OSÉS POSITIFS

latini- Ppl^{IV}	Iodure de platinicum = Io^4,Ppl^{IV}	Fluo cu

— Composés pentatomique

— Composés hexatomique

umini- ,Aal^{VI}	. . . .	Fluo cu
glucini- ,Ggl^{VI}	Iodure de glucinicum = Io^6,Ggl^{VI}	Fluo cu
irconi- ,Zzr^{VI}	. . . .	Fluo cu
thori- ,Tto^{VI}	. . . .	Flu cu
. .	. . . .	Flu
. .	. . . .	Flu
rricum Fe^{VI}	Iodure de ferricum = Io^6,Ffe^{VI}	Flu
hrômi- ,Ccr^{VI}	. . . .	Flu cu

Digitized by Google

…furés [1].	Sels séléniurés.	Sels tellururés.	Sels chlorurés.
…tomiques,			
…2 AsS''' … $3^{3''}$ … $S^6 \left\{ \begin{matrix} 2AsS''' \\ E^{vi} \end{matrix} \right.$			
…2 As''' … $3^{3''}$ … $S^6 \left\{ \begin{matrix} 2\,As''' \\ E^{vi} \end{matrix} \right.$			

– E^{vi} radical positif hexatomique.

Digitized by Google

Digitized by Google

0 10 20 30

A a B

0 10 20 30

a c

0 10 20 30

0 10 20 30

a

0 10 20 30

d c

0 10 20 30

0 10 20 30

0 10 20 30

e

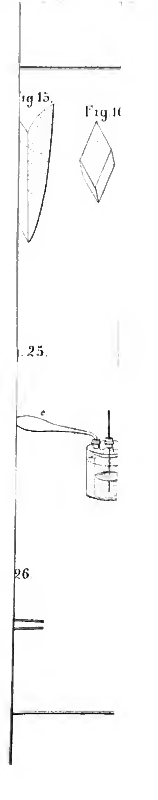
0 10 20 30

0 10 20 30

Digitized by Google



Digitized by Google

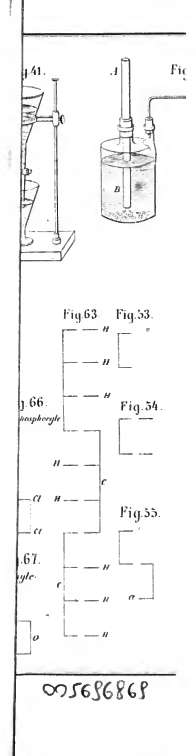


Digitized by Google

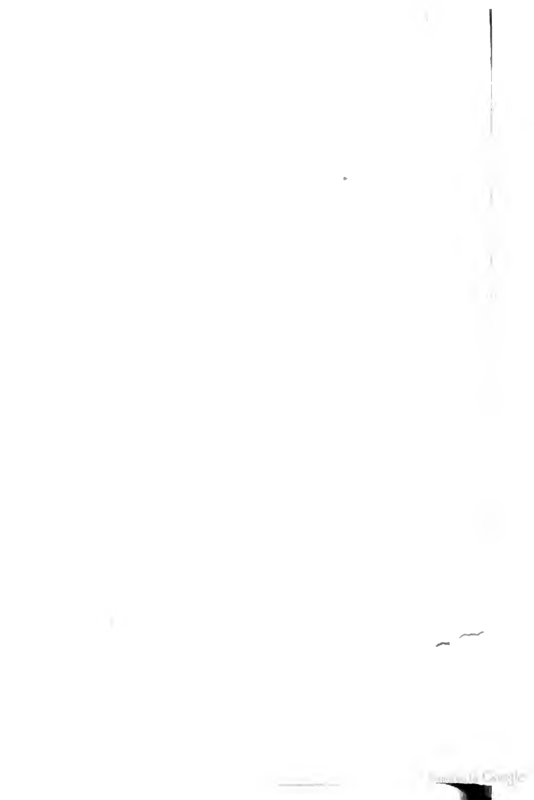

Digitized by Google



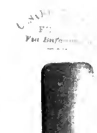
Digitized by Google



Digitized by Google



Digitized by Google




Digitized by Google

